

No. 12

February, 1957

**BULLETIN**  
**OF THE**  
**SEIKAI REGIONAL FISHERIES RESEARCH LABORATORY**  
NAGASAKI, JAPAN

煉製品の原料魚に関する研究 I, 底魚筋肉の熱凝固性蛋白質の  
時間的变化について 篠山茂行

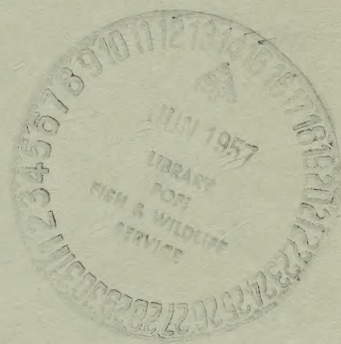
底曳網漁獲物の船内鮮度保持に関する研究

篠山茂行, 浜田七郎

江平重男, 山田紀作

油焼に関する研究

メチルアルコール, ベンゾール混合溶液に溶出せらるる呈色物質の濃  
度による油焼の測定方法について 増田 與



**西海區水産研究所研究報告**

**第 12 号**

昭和 32 年 2 月  
水産庁西海区水産研究所  
長崎市丸尾町









No. 12

February, 1957

**BULLETIN**  
**OF THE**  
**SEIKAI REGIONAL FISHERIES RESEARCH LABORATORY**  
NAGASAKI, JAPAN

---

煉製品の原料魚に関する研究 I, 底魚筋肉の熱凝固性蛋白質の  
時間的变化について 篠 山 茂 行

底曳網漁獲物の船内鮮度保持に関する研究

篠 山 茂 行, 浜 田 七 郎  
江 平 重 男, 山 田 紀 作

油 焼 に関する 研究

メチルアルコール, ベンゾール混合溶液に溶出せらるる呈色物質の濃  
度による油焼の測定方法について 増 田 興

---



**西海區水産研究所研究報告**

**第 12 号**

昭和 32 年 2 月  
水産庁西海区水産研究所  
長崎市丸尾町

## 内 容

頁

煉製品の原料魚に関する研究 I, 底魚筋肉の熱凝固性蛋白質の時間  
的变化について 篠山 茂行……1

底曳網漁獲物の船内鮮度保持に関する研究

篠山 茂行, 浜田 七郎, 江平 重男, 山田 紀作……21

油焼に関する研究 メチルアルコール, ベンゾール混合溶液に溶出せ  
らるる呈色物質の濃度による油焼の測定方法について 増田 與……41

煉製品の原料魚に関する研究

I. 底魚筋肉の熱凝固性蛋白質の時間的  
変化について

篠 山 茂 行

Studies on the Staple Fish for Meat Jellies

I. Variations in the Amount of the Heat Coagulative Protein  
in Fish Skeletal Muscle

by

Shigeyuki SASAYAMA

Digitized by the Internet Archive  
in 2025



## Introduction and Summary

The saline soluble and heat coagulative proteins in the skeletal muscle of several kinds of bottom fish were estimated, and also, at the same time, the glycolysis was investigated.

The experimental results showed that the amount of this protein was proportional to the strength of elasticity, so-called "Ashi", of meat jelly, and also that it differed not only in the kind of fish but also in its freshness.

The principal points were described as below:

1. The amount of the heat-coagulative, myosin type, protein, extracted from the muscle of "Maeso", (*Saurida argyrophanes*), with 0.8% NaCl solution, inclined to decrease in short time after death. However, that from the muscle of "Shiroguchi", (*Nibea argentata*), did not variate with lapse of time after death. (c.f. Fig. 6 and 7)

2. The non-coagulative protein of "Maeso" had a tendency to increase with lapse of time, but that of "Guchi" decreased and the amount of the protein, which coagulated at 45°C, increased with lapse of time. (c.f. Fig. 8, 9 and 10)

3. The fresh fish which was refrigerated in 8 days showed no special variation. (c.f. Fig. 19 and 20)

4. The heat coagulation curves of extracted solution with 3% NaCl from the muscle of "Maeso" were distinguished into two types: the one had two stages between 45°C and 85°C, and the other was smooth in curvature up to 85°C. The former was observed in fresh muscle, and the latter was found in the non-fresh muscle. (c.f. Fig. 29 and 30)

5. While the amount of lactic acid and glycogen in the muscle of "Maeso" changed remarkably after the death, that in the muscle of "Guchi" did a little.

## 緒

## 言

煉製品原料の主体である魚肉は、魚種によつてその製品の品質特に弾力、俗に云う足の強さに著しい差があるが、一般に白色魚肉は赤身の魚に比して足が強いと云われる。カツオ、マグロ或はイワシ、サバの様な浮魚即ち洄游性の魚類は一般に肉色が濃くて製品化しての後の足があまり強くないが、エソ、グチ或はハモその他の底魚類は一般に肉色も淡く是等を原料としたものは特に足が強いことは周知の事実である。又同じ白身の魚種でも足に強弱があり特にエソ、グチの兩種は一般的に賞用されている。

ところで今、エソ、グチを煉製品原料に使用した場合、我々が経験し又見聞する所では、エソ肉は味が良いが足が落ち易い、グチ肉は少々鮮度が低下しても尚足が強いと云う事である。この味の特性、足の特性等特に後者については諸種の推察が下されては居るが、未だ充分な証明は得られていない様に思

われる。

魚肉蛋白質に関する研究或は魚介類筋肉のエネルギー代謝に関する研究等については数多くの研究者<sup>1)~16)</sup>により報告されているが、その多くは鮮魚として比較的入手し易き魚種を実験試料に供して居り活魚を試料とせる底魚類のこの種の研究は少い様である。

そこで筆者は前述の如き煉製品原料としての魚肉の足の特性を解明しようと試み、先づ数種の活魚(底魚)を試料とし、肉蛋白質の熱凝固状態の様相、及びPH値、乳酸量、グリコーゲン量等の時間的変化について調べて見た所、特にエソ肉とグチ肉を比較したとき両者間に量的差異が認められ、この差異は所謂足の特性の一因と見做されるものの如く推察された。

以下この実験経過について報告する次第である。

## 實 験 の 部

### I 魚肉の熱凝固について

a 活魚のエソ、グチについて 試料は二隻曳手繰船の漁獲物であつて、網を投入2時間曳網後採取したものである。試料の生死条件は Table 1 の通りであつて、試料の採取方法は次の如く行つた。即

Table 1. Catching method and judge of life and death of fish.

| Sample                       | Body length (Cm) | Fishing method | remark |
|------------------------------|------------------|----------------|--------|
| Saurida argyrophanes (maeso) | 30               | Bull* trawl    | Life   |
| Nibea argentata (shiroguchi) | 30               | Bull trawl     | Life   |

#### 2 隻曳手繰

ち漁獲され甲板上に揚げられた一網中の群より、体長、体重の殆んど同じと思われるマエソ、シログチを各々十数尾集め、この内より任意に各5尾宛抜き取り各個体は夫々ビニールで包み、これを船上に於ては水中に、実験室に搬入後は冷蔵庫(4±1°C)に保存した。而して分析に当つてはその都度1尾宛順次に別個のものを使用した。

第1回目の分析は漁獲後船上に於て直ちに行つた。即ち精肉(腹部肉を除く)を充分細切、磨砕しその50gを0.8%—NaCl sol 500cc 中に入れ良く振盪後水中に静置した。別に磨砕した肉5gを10%—Trichloroacetic acid sol 10cc 中に入れ充分浸漬せしめてこれを Volatile basic nitrogen 定量用と

し、又肉1gは conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 約10cc 中に入れ肉を溶解せしめて、これを精肉 Total nitrogen 定量用の試料とした。これまでの処理は船上で行い実験室に搬入後は食塩水抽出せる瓶は氷室に静置し下記の通り操作を行つた。

船上に於ては水中に、実験室に於ては氷室にて食塩水抽出せる試料は、抽出20時間後遠心分離して不溶物を除き、汁液は更に低温下(冷蔵庫中)に於てパルプ濾紙にて濾過し、溶液を一定量(500cc)とせる後この溶液の全N量を定量し、0.8%—NaCl sol に可溶性の全N量(A)とする。

次にこの汁液一定量(20cc)を100ccの三角フラスコに入れ、寒暖計及び空気抜き穴を有するゴム栓を施し、25°C 前後の湯浴中に浸して後、次第に湯浴の温度を上昇せしめて湯温を45°C~48°C に至らしめフラスコ中の液温が45°C を示したるときを恒温とし、この液温に於て10分間ゆるやかに振盪しつつ蛋白質を凝固せしめる。冷却後濾過して凝固物を除き、濾液及び洗液を合して一定量とし、この濾液の全N量を定量して(A)の全N量との差をもつて45°C 加熱に於ける凝固蛋白の全N量として表わす。かくの如き操作を以つて汁液を60°C 及び75°C に加熱したときの濾液の全N量を定量し、(A)の全N量との差を夫々60°C 加熱に於ける凝固蛋白の全N量、75°C 加熱に於ける凝固蛋白の全N量とする。これを Table 2 に示す如く5回に亘り測定し上記夫々の全N量から下記の事項について検討した。

Table 2. The elaption of time after death

| Sample                       | 1 (Hr) | 2 (Hrs) | 3 (Hrs) | 4 (Hrs) | 5 (Hrs) |
|------------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Saurida argyrophanes (maeso) | 0      | 5.5     | 18.5    | 42.5    | 90.5    |
| Nibea argentata (shiroguchi) | 0      | 3.5     | 16.5    | 40.5    | 88.5    |

1. 精肉全N量の時間的变化。
2. 0.8%—NaCl sol に可溶の蛋白量の時間的变化。
3. 0.8%—NaCl sol に可溶の蛋白質が加熱に依つて凝固する所謂熱凝固曲線。  
次に0.8%—NaCl sol で抽出した汁液100ccを

300cc 容の三角フラスコに採り、これを水を入れた湯浴中に浸し、フラスコを緩かに振盪しつつ湯浴の温度を1分間に2°C の割合で上昇せしめ78°C乃至80°C を終温とし次の如き操作を行う。先ずフラスコ中の液温が45°C を示したときフラスコを取り出し、濾過して溶液を集め濾紙上の残渣は少量の



45°C を保てる 0.8% -NaCl sol にて洗滌し、溶液と洗液を合して一定量 (100cc) とし、この溶液 20cc を採つて全N量を定量しこれを (X) とする。かくして原液の全N量と (X) との差を 0~45°C に於ける熱凝固蛋白量とする。次に残れる溶液は再び湯浴中に入れ液温が 60°C を示したとき再び取り出し、濾過し 45°C に於けるととき同様の操作を以つて溶液の全N量を定量しこれを (Y) とする。かくして (X) と (Y) との差を 45~60°C に於ける熱凝固蛋白量とする。更に同様に 75°C に於ける全N量を定量しこれを (Z) とし、(Y) と (Z) との差をもつて 60°C~75°C に於ける熱凝固蛋白量とする。又 75°C に於ける濾液中の全N量を非凝固物とする。これを Table 2 に示す如く 5 回に亘り測定し次の事項について検討した。

4. 0.8% -NaCl sol に可溶の蛋白質が 0~45°C, 45~60°C, 60~75°C の3区分に於ける温度間で凝固する蛋白量の時間的变化と非凝固物の時間的变化。

尚 Volatile basic nitrogen の定量は減圧蒸溜法に依り、Total nitrogen の定量はケルダール氏法に依り行い、PH値は東洋濾紙PH試験紙で行つた。

実験結果及び考察 ゲチ及びエソ筋肉の死後に於ける Volatile basic nitrogen は Fig. 1 に示す如く、エソ肉はゲチ肉に比してその含量は少なく又

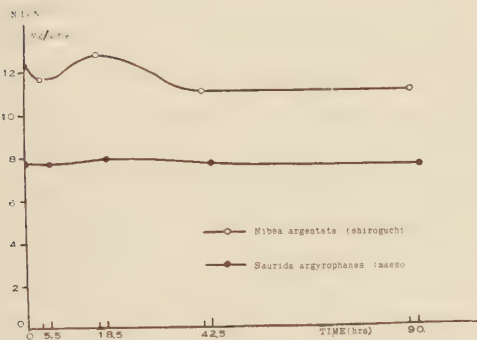


Fig. 1. Postmortem Change of volatile basic nitrogen in fish muscle

Fig. 2 に示す如く PH 値に於ても同じくエソ肉は低い値を示して居り、その時間的变化は Volatile basic nitrogen と PH 値は類似した傾向を示して居る。特にエソ肉の 18.5 時間目、ゲチ肉の 16.5 時間目に於て Volatile basic nitrogen の曲線に一つ

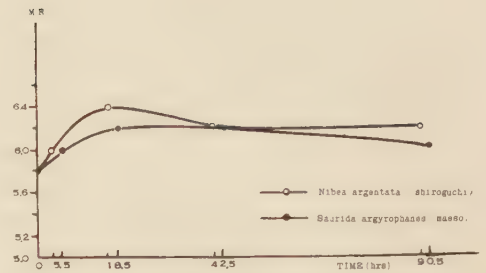


Fig. 2. Postmortem Change of pH value at 4°C

の Peak が現われて居るが、一般に死直後に於てある時期筋肉中の Volatile basic nitrogen は小さな増加を示すものであるがこれは酵素作用のためと解されている。

精肉の全N量、0.8% -NaCl sol に可溶の全N量は Fig. 3, Fig. 4 に示す如く、ゲチ肉は殆んど

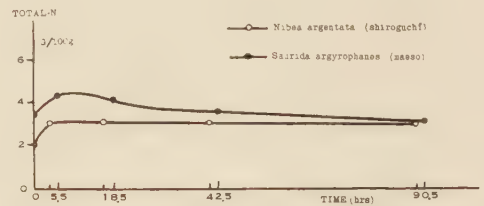


Fig. 3. Postmortem Change of total nitrogen in fresh fish meat

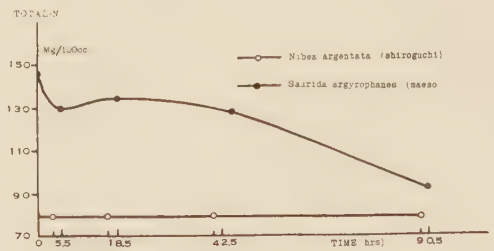


Fig. 4. Change in amount of soluble protein to the 0.8 per cent NaCl in fish muscle

変化なくエソ肉は時間の経過と共に減少の傾向にある。これに依って魚肉蛋白質の変性は明かに示されて居り、その変性はエソ肉に於て大きい。又 0.8% -NaCl sol に可溶の蛋白量即ちゲチ、エソ肉両者間の全N量の量的差異と云ふものは、抽出時に於ける精肉の全N量の多寡増減に支配されるものと解し、これを各抽出時に於ける精肉の全N量を 100 と

し、これに対する0.8%—NaCl sol 可溶の全N量の割合を算出すれば Fig. 5 の如くなる。即ち精肉中 0.8%—NaCl sol に依つて溶出する蛋白量はエソ肉、ゲチ肉共その量的割合は近似して居ると云えよう。

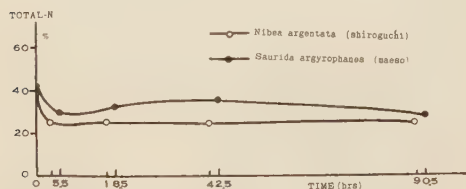


Fig. 5. Relation between the amount of total nitrogen in fish meat (Fig. 3) and the soluble protein to saline solution (Fig. 4)

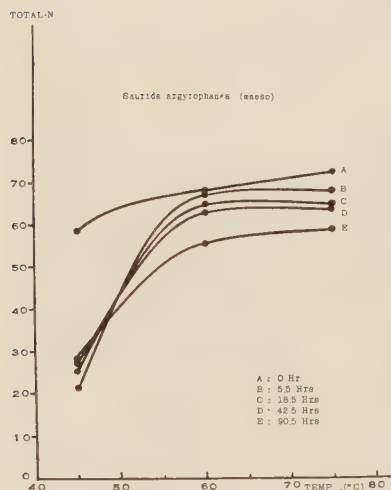


Fig. 6. Showing the heat coagulation curves of the muscle protein in 0.8 per cent NaCl soluble matter

次に 0.8%—NaCl sol にて抽出した溶液(汁液)を夫々 45°C, 60°C, 75°C に加熱し、凝固する蛋白量を全Nとして現わすと Fig. 6 及び Fig. 7 の如くである。即ちこの熱凝固曲線を見るにエソ肉に於ては 0 時間の試料で 45°C に於ける凝固蛋白の量が多いが、5.5 時間目以後の試料に於ては急激に減少を示す。煉製品の足を形成するすものは肉蛋白中 Myosin 系の蛋白とされ、この量的割合が足の強弱に関与するものと考えられる。従つてこの急激な蛋白の量的減少或は変性が所謂エソ肉は足が落ち易いと云われる一原因と推定出来る。

一方 Fig. 7 のゲチ肉の熱凝固曲線を見ると、0 時間の試料はいづれの温度に於ても凝固蛋白量は殆んど等しく、従つて蛋白の凝固は既に 45°C に於て完了していると見える。5.5 時間目以後の試料に於

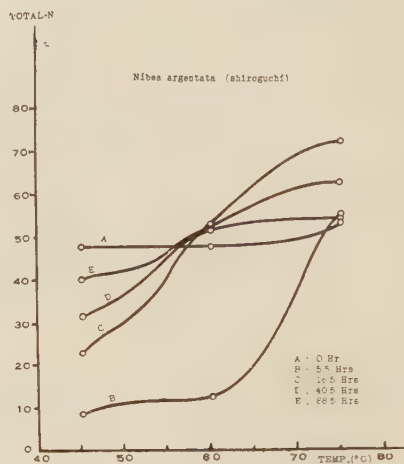


Fig. 7. Showing the heat coagulation curves of the muscle protein in 0.8 per cent NaCl soluble matter

ては 45°C の凝固蛋白量は急激に減少を見るが温度の上昇と共に漸次増加し、エソ肉は 60°C 以上の温度に於ては蛋白の凝固は殆んど起らないのに反しゲチ肉に於ては 75°C に至るまで直線的に凝固蛋白の量は増加して居る。65°C から 70°C (凝固完結温度 75°C) の温度で凝固する蛋白は Myogen 系蛋白と云われ、この種蛋白も煉製品の足を形成する主要成分と云われる。上記 5.5 時間目以後の試料に於けるゲチ肉蛋白の Myosin の減少、Myogen の増加は、各時間点に於ける量的差異はあるが、これらの熱凝固蛋白量の総和は 0 時間に於ける試料の熱凝固蛋白量と大差が無い事になる。従つて煉製品の足に関与する蛋白の量は時間が経過しても大きな変動を示していないと云えよう所謂ゲチ肉は時間が経過しても足を落さないと云う事実は、熱凝固蛋白量が時間が経過しても量的変動が小さいと云う事にその一要因があるものと解される。

次に 45°C, 60°C 及び 75°C に於ける熱凝固蛋白の全N量から各々の温度に於ける時間的变化を取つて見れば Fig. 8 及び Fig. 9 の如き曲線が得られる。即ちエソ肉は 45°C に於ける凝固蛋白量は初期の 5.5 時間目に変動が見られるがそれ以後の時間

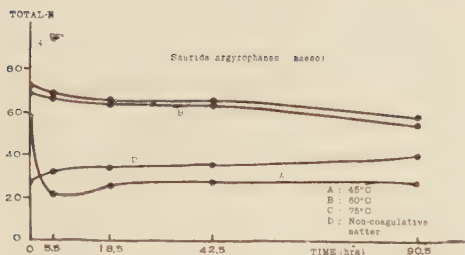


Fig. 8. Change in amount of heat coagulative protein in the muscle

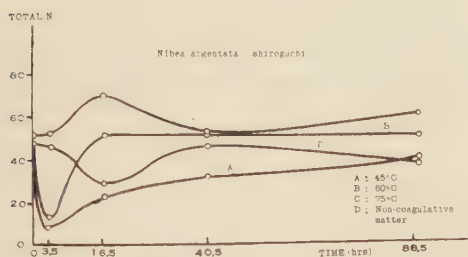


Fig. 9. Change in amount of heat coagulative protein in the muscle

に於ては変化なく、又60°C及び75°Cに於ける凝固蛋白質量は兩者平行の状態に於て時間の経過に伴い減少の傾向に於て、75°C以上の温度に於ける全N量即ち非凝固性蛋白質量は時間の経過に従い増加を示す。一方ゲチ肉に於ては45°Cの熱凝固蛋白質量はエソ肉と同様に初期に於て減少を見るが以後時間の経過に従い増加する。又60°C及び75°Cの熱凝固状態はとも初期に増減を示すが後半前者は変化なく、後者は増加の傾向による。更に非凝固性蛋白質量に於ては減少の傾向を示して居る。斯くの如く、時間の経過に伴い45°Cに於ける熱凝固蛋白質量が、ゲチ肉はエソ肉に於ける増加量が大きいこと、又更に非凝固性蛋白質量がゲチ肉は減少するに反しエソ肉は増加の傾向にあること等から見て、この差異はエソ肉、ゲチ肉兩者の足の強弱、所謂足の特性の一端を示すものと云えよう。

次に0.8%—NaCl solで抽出した溶液(汁液)の一定量を加温し前記実験の部(4)に記した如き操作をもつて全N量を測定し、その値より0~45°C, 45~60°C, 60~75°Cの3区分に於ける熱凝固蛋白質量を算出すればFig. 10, 11, 12.の如き時間的变化を示し、非凝固物(非凝固性蛋白質量)の時間的变化はFig. 13に示す如くである。これらの

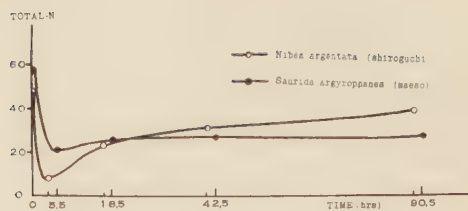


Fig. 10. Change in amount of coagulative protein in 0.8 per cent NaCl soluble matter at 0°C~45°C

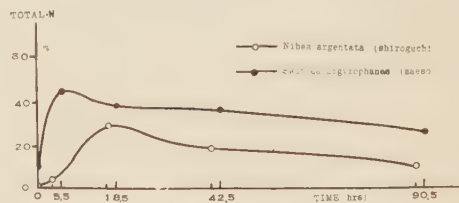


Fig. 11. Change in amount of coagulative protein in 0.8 per cent NaCl soluble matter at 45°C~60°C

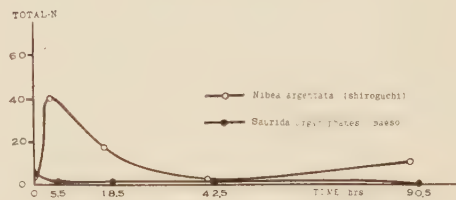


Fig. 12. Change in amount of coagulative protein in 0.8 per cent NaCl soluble matter at 60°C~75°C

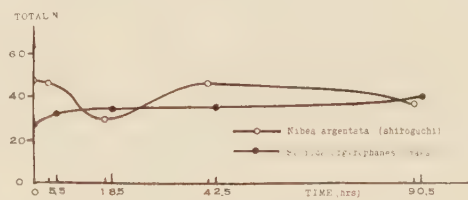


Fig. 13. Change in amount of non-coagulative protein in 0.8 per cent NaCl soluble matter

分析図中において特に注目される事は蛋白質の熱凝固量とPH値の関係である。即ちFig. 2に於ける42.5時間目頃のPH値がエソ肉とゲチ肉に相違がないのに対応してFig. 12の全N量即ち60~75°Cの熱凝固蛋白質量が、この時間に於て兩者殆んど均しくなっており、且つ時間的变化の全体の曲線の形状がFig. 2と類似している所である。即ち



0.8% - NaCl sol に依って抽出される蛋白の溶出量は、その時の肉の PH に大きく支配され、それは肉の PH の変動と正の関係にあると云えよう。これは恐らく PH との関係から見て蛋白の溶解度が異って来るものと解される。魚肉蛋白の溶解度と PH との関係について、或は中性塩溶液（抽出液）の濃度と魚肉蛋白の溶解度との関係等については清水等<sup>(7)・(8)</sup>の報告があるが、これに依ると食塩水の濃度が 1.0~1.2 モル附近で抽出した場合に魚肉蛋白は最も良く溶解すると云う。又魚肉蛋白は酸性で溶解度が低く、中性に近づくに従って溶解度を増すと報告している。これら筋肉の PH 値と溶出蛋白量との相関については、魚肉蛋白の変性に伴う等電点の変化或は Diamino acid-N. Monoamino acid-N の如き Amino 酸の分布の変化等を検すれば更に明かになるであろうと思われるが、これについては今後検討して見たいと思う。

**b 鮮度低下せる原料魚のエソ、グチについて** 東海漁場に於て操業した二隻曳手操船の漁獲物を試料とした。即ち市場に帰って来た船の魚艀に入り、同一魚艀の同一位置の魚箱（同じ網即ち同一時間に漁獲された魚である）よりマエソ、シログチを採取し

た。採取方法は前回の活魚を試料とせるときの採取方法と同様に行い、マエソ、シログチ各々 5 尾を実験に供した。本試料は漁獲後分析に供するまでに 8 日間を経過し、その間魚体は魚種別に魚箱に詰め魚艀に砕氷と魚箱を交互に積み氷藏して居たものである。尚原料魚の体長等についての記載は Table 3 の通りである。

Table 3. Catching method

| Sample                              | Body length (Cm) | Fishing method | remak |
|-------------------------------------|------------------|----------------|-------|
| <i>Saurida argyrophanes</i> (maeso) | 35               | Bull trawl     |       |
| <i>Nibea argentata</i> (shiroguchi) | 24               | Bull trawl     |       |

分析方法については前回の活魚を試料とせるときの操作と全く同様に行い、分析に当っては Table 4 に示す如く市場荷揚げ直後の試料を第 1 回目とし、これを 0 日とした。各試料は個体毎にビールにて包み冷蔵庫 ( $4 \pm 1^\circ\text{C}$ ) に保存し都合 5 回に亘り測定した。各回に於ける分析試料はその都度別個の試料を順次使用した。

Table 4. The elapson of time after death

| Sample                              | 1 (Day) | 2 (Days) | 3 (Days) | 4 (Days) | 5 (Days) |
|-------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|
| <i>Saurida argyrophanes</i> (maeso) | 0       | 6        | 13       | 20       | 36       |
| <i>Nibea argentata</i> (shiroguchi) | 0       | 6        | 13       | 20       | 36       |

Note : Zero day is not the day of death but the day when the experiment was started.

**実験結果及び考察** 漁獲後日数の経過せる試料にあつては、Fig. 14 に示す如く Volatile basic nitrogen の変化はエソ肉、グチ肉共 6 日目に 30mg/100g を示し以後漸次増加し、日数の経過と共にエソは肉質粗となり、グチは肉質は次第に粘性を増し密となる。PH 値は Fig. 15 に示す如く両者共平行状態にあつて増加する。

精肉の全 N 量、0.8% - NaCl sol に可溶の全 N 量は Fig. 16 Fig. 17 に示す如く、精肉全 N 量に対する 0.8% - NaCl sol に可溶の全 N 量の割合は

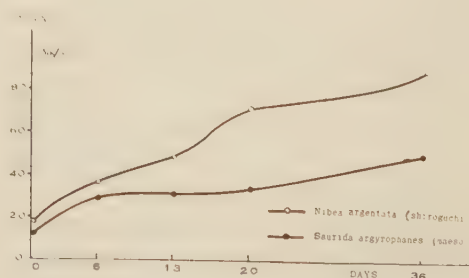


Fig. 14. Change of volatile basic nitrogen in muscle of non-fresh fish

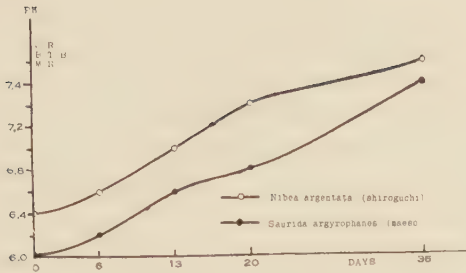


Fig. 15. Change of pH value

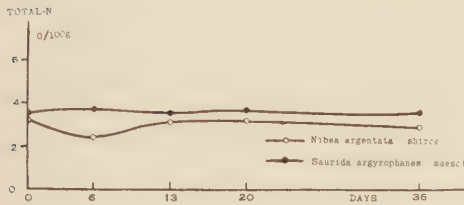


Fig. 16. Change of total nitrogen in the muscle of the refrigerated fish

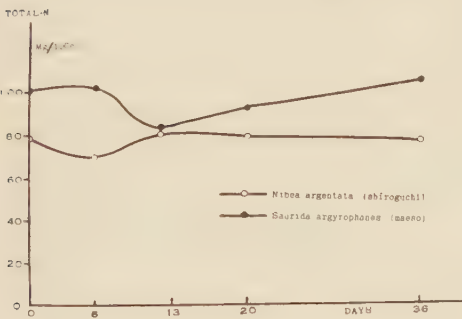


Fig. 17. Change of soluble protein to the 0.8 per cent NaCl in fish muscle

Fig. 18 に示す如くである。この結果より見て0.8% - NaCl sol に可溶の全N量の変動は精肉全N量の増減に随うものであり、精肉中の 0.8% - NaCl sol に可溶の蛋白質は日数経過してもエソ肉、ウナギ肉共その含量割合に大差ない、と云えよう。



Fig. 18. Relation between the amount of total nitrogen (Fig. 16) and the soluble protein (Fig. 17)

次に 0.8% - NaCl sol にて抽出した溶液(汁液)の熱凝固曲線を見ると Fig. 19, Fig. 20 に示す通りである。則ちエソ肉(左)の日に採取した試料についても同様の曲線を示し、且つ日数の経過と共に熱凝固する蛋白質は減少し、曲線は低くなる。しかしながら 6 日目における試料の曲線は増加を示している。一方グチ肉は 13 日目、20 日目の試料に於て 45°C に於ける熱凝固蛋白質が増加を示して居るが、活魚(漁獲直後)の試料に見られた如き 60°C 乃至 75°C に於ける熱凝固蛋白質の量的増加は現れていない。即ち前回の活魚の試料の定量結果に於て、

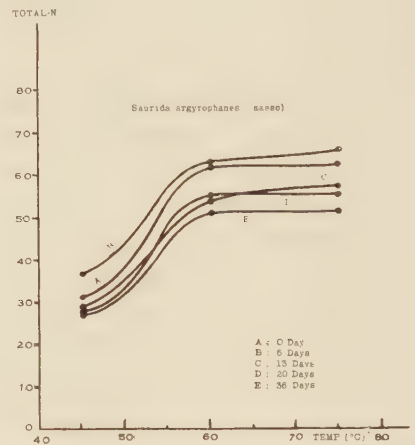


Fig. 19. Showing the heat coagulation curves of the muscle protein on the various days

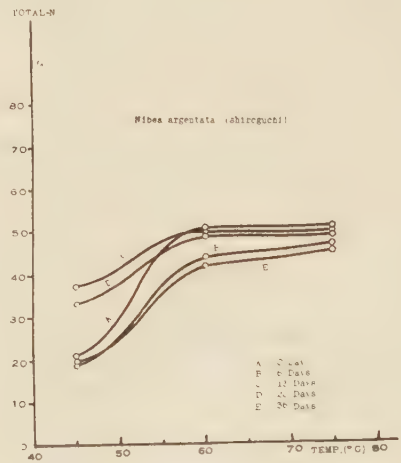


Fig. 20. Showing the heat coagulation curves of the muscle protein on the various days

60°C~75°C で凝固する蛋白が Myogen 系蛋白であると推定すれば、13日目、20日目の試料に於ける45°Cの熱凝固蛋白量の増加は、日数の経過に伴い、Myogen より派生した可溶性 Myogen-fibrin が45°Cまでに於ける熱凝固蛋白に共存して居るものと解する事が出来るのではなかろうか。エソ肉、グチ肉の熱凝固曲線は多少の相違はあるが両者共に変化の傾向は同様であり、その相違は Volatile basic nitrogen 及び PH 値の変化曲線から見て、エソ肉、グチ肉間で蛋白変性の起る時期がずれて居る様に見える。即ちグチ肉の方が蛋白の変性は遅いものとする。これに依ってもグチ肉の足の特徴の一端がうかがわれると云えよう。

次に熱凝固曲線を得た全 N の定量値を以て、45°C、60°C、75°C に於ける熱凝固蛋白の時間的变化を全 N 量として現わせば、Fig. 21, Fig. 22 の如くである。即ち Volatile basic nitrogen 量の変化から見て魚肉を最早食用として供し得ない時期に至った13日目までに於て、エソ肉は 45°C、60°C、75°C のいずれの温度に於ても熱凝固蛋白量は日数の経過に従い減少し、非凝固性蛋白量（非凝固物）のみ増加する。一方グチ肉に於てはこれら3点の温度に於ける熱凝固蛋白量は6日目より13日



Fig. 21. Showing the heat coagulation curves of the muscle protein at the various temperature

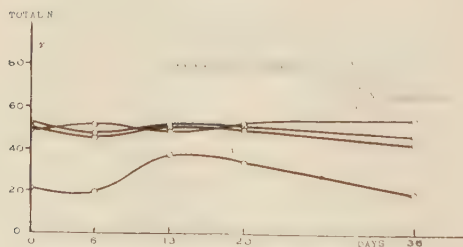


Fig. 22. Showing the heat coagulation curves of the muscle protein at the various temperature

目に至る間増加し、非凝固性蛋白量は減少の傾向を示している。

次に前回の漁獲直後の試料と同様の操作をもつてした 0~45°C、45~60°C、60~76°C 及び非凝固の4区分に於ける熱凝固、非凝固蛋白量の時間的变化は Fig. 23, Fig. 24, Fig. 25, Fig. 26 の如くであつて、特に60~75°C に於ける熱凝固蛋白量はエソ肉、グチ肉共僅少である。これらの変化曲

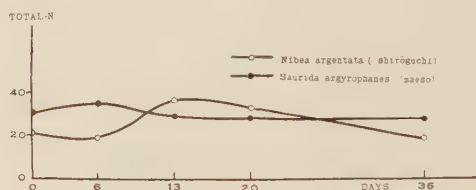


Fig. 23. Change in amount of coagulative protein in 0.8 per cent NaCl soluble matter at 0°C~45°C

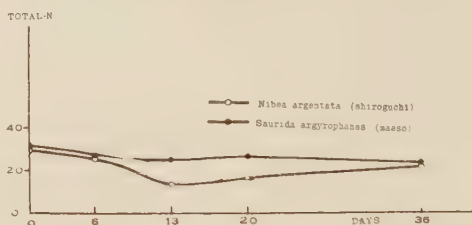


Fig. 24. Change in amount of coagulative protein in 0.8 per cent NaCl soluble matter at 45°C~60°C

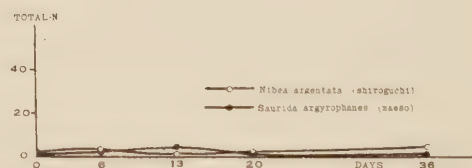


Fig. 25. Change in amount of coagulative protein in 0.8 per cent NaCl soluble matter at 60°C~75°C

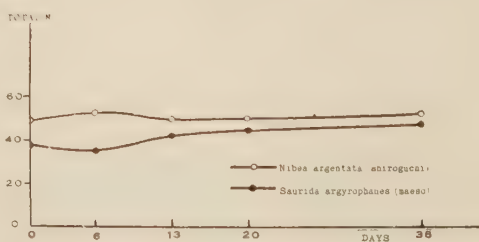


Fig. 26. Change in amount of non-coagulative protein in 0.8 per cent NaCl soluble matter

線から見て鮮度低下せる試料にあっては既に蛋白は性変が進み、活魚の如き様相は見られない。概して種々の温度に於ける熱凝固蛋白の量的変化はエソ、グチ肉両者間にある程度の相違は見受けられるが、最早鮮度の低下せる試料に於ては上記考察から見て、エソ肉、グチ肉の足の特性を証明づけるははっきりした要因は得られない。

## II 活魚と冷蔵魚肉の熱凝固蛋白量の差異及び漁獲直後に於ける底魚筋肉中のグリコーゲン、乳酸の時間的变化について

煉製品の弾力所謂足を形成するものは魚肉蛋白中稀薄の中性塩溶液に可溶で、熱により凝固する蛋白、即ち Globulin 系蛋白に属する Myosin 及び Albumin 系蛋白に属する Myogen とされている。一般に魚肉蛋白の溶解度は魚肉の新鮮度により差異はあるが、食塩溶液を使用せる場合その濃度は3%附近とせるとき蛋白は最も良く溶解する。而して煉製品の一般製法に於ても2~3%の食塩を使用して居る所である。

そこで筆者は数種の底魚の活魚及び一定期間冷蔵せる原料魚について、食塩濃度を3%とした抽出液を用い、両者の肉蛋白の熱凝固状態、蛋白の変性の様相について検べた。

一方魚体筋肉のエネルギー代謝に関係する成分として、Glycogen, Lactic acid 等が挙げられるが、これらの成分は魚種、生体時に於ける運動量、魚体の大きさ等によって夫々異なる事は勿論であるが、漁獲時に於ける漁獲法に依つても大いに差異を生ずるものである。概してこれら成分の消長は死後短時間の中に変動を示すものである。従つてこれらの成分は筋肉蛋白に何等かの変性を与えるものと推考され特に煉製品としての足と如何なる関係を有するものか、これを熱凝固蛋白の量的変化と Glycogen, Lactic acid との関係について検べた。

試料の採取方法は次の通り行つた。即ち Table 5 に示す如き7種の魚種を夫々1尾宛採り、直ちに魚体の片側の脊肉を採り細切し良く磨砕後その30gを3%-NaCl sol 300cc 中に入れ良く攪拌後船上に於ては水中に静置した。別に精肉 15g を10%-

Table 5. Catching method and judge of life and death.

| Sample                                  | Body length (Cm) | Fishing method                      | remark   |
|-----------------------------------------|------------------|-------------------------------------|----------|
| <i>Saurida argyrophanes</i> (maeso)     | 32               | Bull trawl                          | In agony |
| <i>Pagrosomus major</i> (madai)         | 19               | Bull trawl                          | In agony |
| <i>Euthyopteroma virgatum</i> (itoyori) | 18               | Bull trawl                          | In agony |
| <i>Muraenesox cinereus</i> (hamo)       | 63               | Bull trawl                          | Life     |
| <i>Trachurus japonicus</i> (aji)        | 18               | Breeding by floating fish container | Life     |

Trichloro acetic acid sol 30cc 中に入れ良く浸漬せしめ、これを Volatile basic nitrogen 及び Lactic acid 定量用の試料とした。一方精肉 5g を10ccの30%-KOH溶液中に浸しこれを Glycogen 定量用の試料とした。

3%食塩水にて抽出せる瓶は実験室に搬入後は氷室に静置し、抽出時間 20 時間を経過せる後遠心分離して上澄液を採り、更に低温下に於てパルプ濾紙にて濾過、溶液を集めて一定量とする。かくして得

た溶液の1部を採り全Nを定量し、これを原液の全N量とする。次に原液20cc 宛を100cc 容三角フラスコ数個に分注し、寒暖計を附したゴム栓を施し、振盪しながら湯浴中にて加熱、45°C を初温としフラスコ中の液温をマエツは 5°C 毎に、他の魚種は10°C 間隔に順次加熱 85°C を終温とし各温度に於ける加熱時間を 10 分間とした。尚加熱時に於ける原液が、目的温度に達するまでに各フラスコ共約2~4 分間で恒温に達した。次に一定温度に加熱した



溶液は冷却、濾過して濾液を一定量とし、この濾液の全N量を定量して、原液の全N量との差を算出し、これを夫々の温度に於ける凝固蛋白の全N量とする。この全N量の定量値をもって各魚種の肉蛋白の熱凝固曲線について調べた。

魚体の残れる片側の筋肉を有する試料は、これを

Table 6. The elaption of time after death

| Sample                                 | 1<br>(Hrs) | 2<br>(Hrs) | 3<br>(Hrs) | 4<br>(Hrs) | 5<br>(Hrs) |
|----------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Saurida argyropnanes<br>(maeso)        | 0.5        | 3          | 8          | 25         | —          |
| Pagrosomus major<br>(madai)            | 0.5        | 3          | 8          | 25         | —          |
| Euthyopteroma virgatum<br>(itoyori)    | 0.5        | 3          | 8          | 25         | —          |
| Muraenesox cinereus<br>(hamo)          | 0.5        | 3          | 8          | 25         | —          |
| Pseudosciaena manchurica<br>(kinguchi) | 0          | 3          | 6          | 16         | 24         |

蒸溜法に依り、Lactic acid の定量は Friedmann 氏<sup>29)</sup>の方法に依り、Glycogen の定量は熱アルカリにて筋肉を液化し、96%アルコール、飽和塩化カリにて糖原を分離せしめ、n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>にて水解後、Hagedorn-Jensen 氏法<sup>29)</sup>に依り夫々定量を行った。

ビニールにて包み冷蔵庫(4±1°C)に保存し、100時間経過せる後上記同様の全N量の測定を行い、冷蔵魚肉の熱凝固曲線について調べた。

Volatile basic nitrogen, Lactic acid, Glycogen の定量に於ける試料の採取は Table 6 に示す如くである。尚 Volatile basic nitrogen の定量は減圧

実験結果及び考察 Fig. 27, Fig. 28 に示した濾液中の全N量から熱に依って凝固した蛋白の全N量を算出すれば Fig. 29, Fig. 30 の如くなる。即ち 3%-NaCl sol にて抽出した魚肉蛋白の熱凝固曲線は活魚の試料に於て、イトヨリは他の魚種に

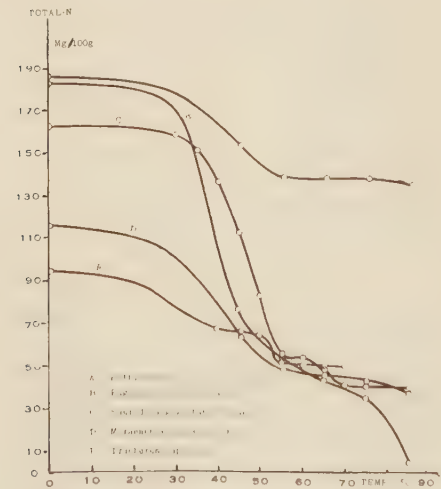


Fig. 27. The decreasing curves of protein by heating in 3 per cent NaCl soluble matter

The sample was fresh muscle.

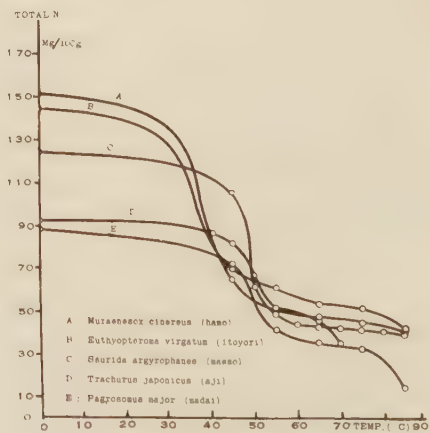


Fig. 28. The decreasing curves of protein by heating in 3 per cent NaCl soluble matter

The sample was non-fresh muscles, it was refrigerated fishes in 100 hours.

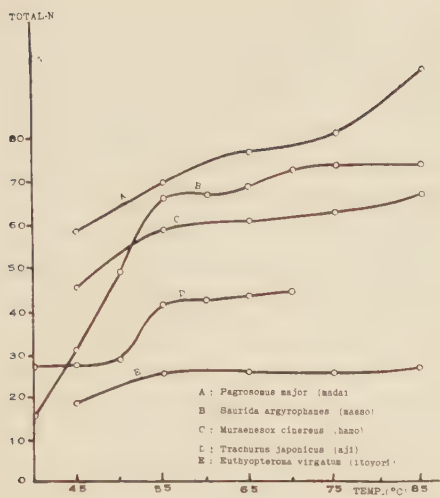


Fig. 29. Showing the heat coagulation curves of the 3 per cent NaCl soluble matter

The sample was fresh muscles.

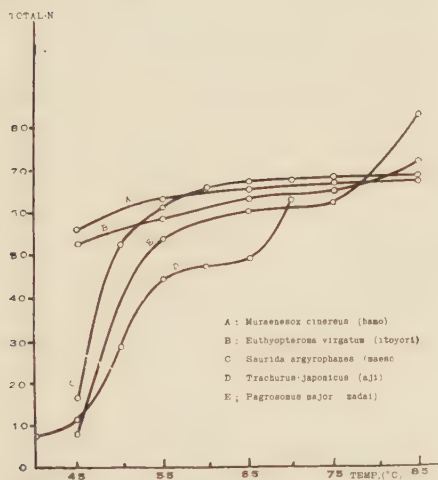


Fig. 30. Showing the heat coagulation curves of the 3 per cent NaCl soluble matter

The sample was non fresh muscles, it was refrigerated fishes in 100 hours.

比し熱凝固蛋白質量は異状に少い。これは定量時の過操作に於て濾液が45°Cから85°Cに至るいずれの温度に於ても濾液が白濁を呈して居た事に依るのであろう。即ち熱に依って凝固しない蛋白質が多い事であり、この様な魚種にあっては恐らく煉製品の原料魚としては不適であらう。ハモに於ける変化曲線はイトヨリのそれに類似して居る。ハモとイトヨリ

は体形、運動性が非常に異っているが、蛋白質の熱凝固に於て量的の差異はあるが曲線の傾向が似ているのは興味ある。これに反しマダイは45°Cに於て既に60%近くの蛋白質は凝固し、温度の上昇と共に凝固蛋白質量は増加し85°Cに於ては95%を示すに至る。エソに於ては、他の魚種と異なる点が存在する。それは45°Cから55°Cに至る間凝固蛋白質量が急速に増加する事である。即ち40°C附近までは蛋白質の凝固は殆んど起らずその後に至つて熱凝固態の蛋白質の大半が55°C前後に於て急激に凝固を完了する所である。所謂鮮度の極めて良好な状態に於けるエソ肉は足が強いと云われるのは、蛋白質が上記の如き様相をもって急速に凝固するからであらう。

一方冷蔵庫(4±1°C)に100時間保存し冷蔵した試料に於ては、イトヨリの熱凝固蛋白質量は活魚(漁獲直後)の試料のそれより増加しているが曲線の傾向はハモと同様で温度が上昇しても蛋白質の凝固量はさして増加しない。マエソはやはり45°Cから60°Cに至る間蛋白質の凝固が急速に起り増大するが、漁獲直後の試料に見られた如き55°C(Myosin系蛋白質の凝固完了温度)及び70°C(Myogen系蛋白質の凝固完了温度)の2段階を有する凝固曲線を示さず、この曲線に於てはMyosin系蛋白質の凝固完了の段階が現われて居ない。

清水等<sup>21)</sup>は活魚肉(カムルチー、鯉)に於ては凝固曲線は平滑であるが、鮮度が低下すれば凝固曲線に段階が現われ、これは本来1種である蛋白質が鮮度が落ちたために2種以上の蛋白質に分割されるか、或は凝固温度を異にする蛋白質の一部が変性するためであると説明している。しかし本実験結果から見ればマエソに於てはそれに反するものとなる。これは恐らく魚種に依る相異であらう。

上記の如きマエソの活魚肉と冷蔵魚肉の蛋白質の熱凝固曲線の差異、即ち後者のMyosin系蛋白質の凝固完了の段階の消滅は一般にエソは足が落ち易いと云われる現象の一因かも知れない。

又マダイは冷蔵魚肉に於て却つて45°Cから55°Cに至る間マエソの如き凝固様相を示し、且つ85°Cに至るまで蛋白質の凝固量は増加する。かくの如く鮮度が少々低下しても筋肉蛋白質は尚強固に凝固し、且つ非凝固蛋白質量が極めて少い事は一般に「腐っても鯛」と云われる所以のものであらう。

次に漁獲直後の試料の筋肉中の Volatile basic nitrogen, Lactic acid, Glycogen 等の時間的变化を見ると Fig. 31, Fig. 32, Fig. 33 に示す如く、マエソとマダチを比較せるとき、前者は初期に於て

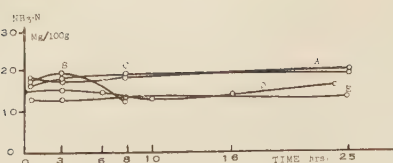


Fig. 31. Change of volatile basic nitrogen in fish muscle at the earlier period after fishing

- Curve A : *Saurida argyrophanes* (maeso)  
 Curve B : *Pagrosomus major* (madai)  
 Curve C : *Euthyopteroma virgatum* (ito-yori)  
 Curve D : *Pseudosciaena manchurica* (ki-guchi)  
 Curve E : *Muraenesox cinereus* (hamo)

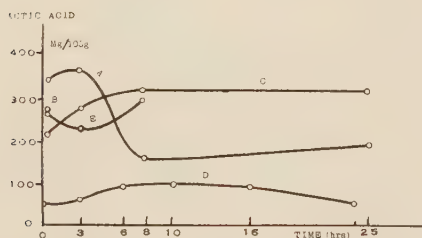


Fig. 32. Change of lactic acid in fish muscle at the earlier period after fishing

- Curve A : *Saurida argyrophanes* (maeso)  
 Curve B : *Pagrosomus major* (madai)  
 Curve C : *Euthyopteroma virgatum* (ito-yori)  
 Curve D : *Pseudosciaena manchurica* (ki-guchi)  
 Curve E : *Muraenesox cinereus* (hamo)

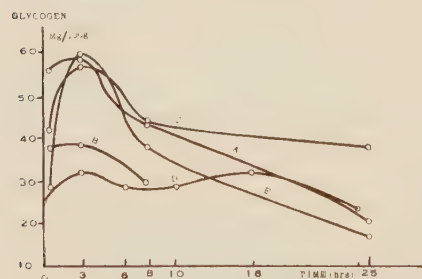


Fig. 33. Change of glycogen in fish muscle at the earlier period after fishing

- Curve A : *Saurida argyrophanes* (maeso)  
 Curve B : *Pagrosomus major* (madai)  
 Curve C : *Euthyopteroma virgatum* (ito-yori)  
 Curve D : *Pseudosciaena manchurica* (ki-guchi)  
 Curve E : *Muraenesox cinereus* (hamo)

変動が著しいが後者は大きな変化を示して居ない。尙これらの変化曲線に於てマエソの Glycogen 量が死後3時間目に減少して居ないのに反し Lactic acid 量は稍々増加して居ることは、恐らく Glycogen 量が著しく多いためと思われるが、この様な傾向は特異なものでありこの結果については更にその原因を追究して見たい。これに反しキグチは普通の筋肉活動或は死後強直の場合に於ける一般的傾向に一致して居る。イトヨリ、ハモ、マダイに於てはマエソと同じ様な変化の傾向を示して居る。

キグチがマエソに比し Lactic acid, Glycogen 量の増減が小さくその変動が緩慢なのは、グチ筋肉は死後に於ても長時間生存中の活力を保有しているものと解され、生体時に於ける運動量がマエソに較べて少いのではないかと推察され、その結果死後に於ても肉質成分が安定して居るものと解釈出来るであろう。

しかしながら上記の考察は試料の都合上、供試料が少なく死直後より 25 時間目附近に至るまで僅か 4 点程の測定結果であるため尙決定的推察は下せないで、別の機会に Table 7 に示す如き試料を採取したのでこれらの魚種について Volatile basic nitrogen, Lactic acid, Glycogen 等の時間的变化を検討した。その結果は Fig. 34, 35, 36 に示す如くである。即ちイトヨリに於てはそのⅠ（小型機船底曳に依って漁獲したもの）とⅡ（大型トロール船に依って漁獲したもの）を比較すると Peak に相違がある。これは魚体長、体重の差異にも依るであろうが漁法の相違、即ち死直前に於ける運動量、魚体に対する刺戟量の差異がその主な要因と考えられる。即ち Fig. 35 に示す如くイトヨリⅠは小型機船に依るものでありその漁法から見て生体時に於ける疲労度が少いので死後も相当の時間経過の後に Lactic acid が増加して居りイトヨリⅡに較べて可成り Phase が遅れて居る事である。従って魚類筋肉のエネルギー代謝に関係ある成分 Lactic acid, Glycogen 等の漁獲後に於ける変化を追究するときは、漁獲法を充分考慮しなければならない事がこの結果に依っても判ると云えよう。

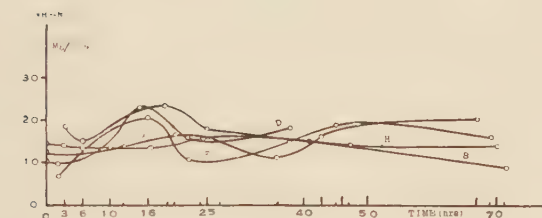
一方キグチ、シログチのグチ種とマエソを比較するとマエソは Lactic acid, Glycogen 量の時間的変動が大きいのに反し、グチ種はその変動は比較的小さい。この結果は Fig 32, 33 に示した結果の考察と一致して居りその推察に誤りがなかったと云

Table 7. Catching method and judge of life and death of fish.

| Sample                                           | Body length<br>(Cm) | Fishing method   | remark                 |
|--------------------------------------------------|---------------------|------------------|------------------------|
| <i>Euthyopteroma virgatum</i> I<br>(itoyori I)   | 32                  | Danish*<br>seine | 3 hours<br>after death |
| <i>Pagrosomus major</i><br>(madai)               | 28                  | Danish<br>seine  | Life                   |
| <i>Paralichthys olivaceus</i><br>(hirame)        | 46                  | Danish<br>seine  | Life                   |
| <i>Muraenesox cinereus</i><br>(hamo)             | 89                  | Danish<br>seine  | Life                   |
| <i>Euthyopteroma virgatum</i> II<br>(itoyori II) | 31                  | Otter**<br>trawl | Death<br>(on the deck) |
| <i>Nibeia argentata</i><br>(shiroguchi)          | 30                  | Otter<br>trawl   | Death<br>(on the deck) |
| <i>Saurida argyrophanes</i><br>(maeso)           | 61                  | Otter<br>trawl   | Death<br>(on the deck) |
| <i>Pseudosciaena manchurica</i><br>(kiguchi)     | 24                  | Otter<br>trawl   | Death<br>(on the deck) |

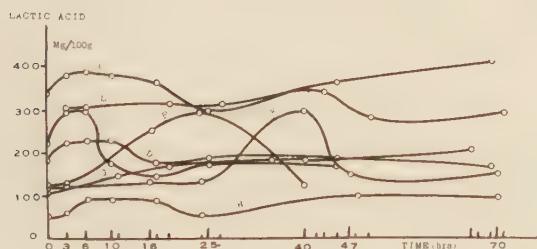
\* : 小型機船底曳

\*\* : トローリ



← Fig. 34. Change of volatile basic nitrogen in fish muscle at the earlier period after fishing

- Curve B : *Euthyopteroma virgatum* (itoyori) I  
 Curve D : *Pagrosomus major* (madai)  
 Curve F : *Paralichthys olivaceus* (hirame)  
 Curve G : *Muraenesox cinereus* (hamo)  
 Curve H : *Pseudosciaena manchurica* (kiguchi)



← Fig. 35. Change of lactic acid in fish muscles at the earlier period after fishing

- Curve A : *Saurida argyrophanes* (maeso)  
 Curve B : *Euthyopteroma virgatum* (itoyori) I  
 Curve C : *Euthyopteroma virgatum* (itoyori) II  
 Curve D : *Nibeia argentata* (shiroguchi)  
 Curve E : *Pagrosomus major* (madai)  
 Curve F : *Paralichthys olivaceus* (hirame)  
 Curve G : *Muraenesox cinereus* (hamo)  
 Curve H : *Pseudosciaena manchurica* (kiguchi)

えよう。本魚種については肉蛋白の熱凝固状態を測定し得なかったが、前回までに於ける肉蛋白の熱凝固曲線の変化及びこれら Lactic acid, Glycogen 量等の時間的变化を夫々比較すれば、特にグチ類とエソ類両者の差異は煉製品原料魚としての足の差異の 1 factor と見做す事が出来よう。



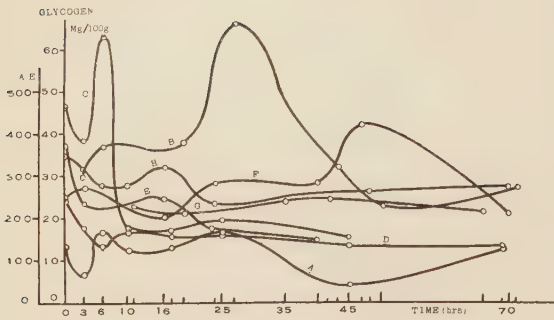


Fig. 36. Change of glycogen in fish muscles at the earlier period after fishing

Curve A: *Saurida argyrophanes* (maeso)

Curve B: *Euthyopteron virgatum* (ito-yori) I

Curve C: *Euthyopteron virgatum* (ito-yori) II

Curve D: *Nibea argentata* (shiroguchi)

Curve E: *Pagrosomus major* (madai)

Curve F: *Paralichthys olivaceus* (hirame)

Curve G: *Muraenesox cinereus* (hamo)

Curve H: *Pseudosciaena manchurica* (ki-guchi)

## 摘

底曳網漁獲物（二隻曳手繰船及びトロール船にて漁獲した底魚）数種の肉蛋白の熱凝固の様相を検べ、煉製品原料魚としての見地よりエソ肉、グチ肉の特性所謂足の相違を解明しようと試み、併せて筋肉中の Glycogen, Lactic acid 等筋肉のエネルギー代謝に関係ある成分の消長が足と如何なる関係を有するか等につき実験した。

### 1. 0.8%—NaCl 溶液にて抽出せる場合

魚肉蛋白抽出液の熱凝固はエソ肉に於ては漁獲後短時間の内にその熱凝固蛋白量は急激に減少を示すが、グチ肉に於ては少々鮮度が低下せる原料魚にあってもその熱凝固蛋白量は、活魚肉に於けるそれと総体的には殆んど量的相違を示さない。

非凝固物（非凝固性蛋白）量は死後時間の経過と共にエソ肉は増加するがグチ肉に於ては減少の傾向を示す。

既に鮮度の低下せる原料魚（漁獲後8日間を経過しその間漁船の魚箱に氷蔵せるもの）に於ては、エソ肉、グチ肉両者間に熱凝固蛋白量の特異な差は認められない。

### 2. 3%—NaCl 溶液にて抽出せる場合

漁獲直後に於けるエソ肉の熱凝固態蛋白は 45°C 乃至 55°C に於てその大半が凝固する。即ち Myosin 系蛋白がその大半を占め、Myosin の熱凝固完了温度を示す点及び Myogen の熱凝固完了温度を示す2段階を有する熱凝固曲線を現わすが、冷蔵せる原料魚肉に於ては熱凝固曲線は平滑となり Myosin の

## 要

凝固完了点が消滅する如く見られる。これは魚肉蛋白の変性、熱凝固蛋白量の減少と思考せられる。従ってこの現象は、エソ肉は短時間にして足が弱くなる一因と解される。

イトヨリ肉とハモ肉の熱凝固蛋白量はその含量に差異はあるが変化曲線は同型類似して居る。しかしイトヨリ肉の熱凝固蛋白量は他の魚種に較べ異状に少い。マダイ肉は鮮度が低下しても尚熱凝固蛋白量は多く、非凝固性蛋白量は極めて少い。

3. 筋肉中の Lactic acid, Glycogen 等の代謝関係成分の漁獲後に於ける変化について

エソ肉に於ては Lactic acid, Glycogen の量的変動甚だしく又他の魚種に於ても殆んど同様な変化曲線を示すが、グチ肉はこれらの変動少く変化曲線は緩慢である。従ってグチは筋肉成分が他の魚種に比し死後に於ても安定して居り又蛋白の変性度も緩慢であると解されるから、グチ肉は煉製品原料魚として少々鮮度が低下せる場合に於ても足の強さに新鮮時のそれと大きな相違がない事になるであろう。

終りに本報文の御校閲を賜った当所利用部長山田紀作博士に深謝すると共に、試料採取のため乗船の便宜を与えられた長崎海上保安部、大洋漁業 KK、日本水産 KK、極洋捕鯨 KK に厚く御礼申し上げる尚実験の御援助を願った当所利用部浜田七郎技官、田中瑞穂氏に厚く感謝の意を表すると共に全国煉製品協会の援助があったことを附記する。

## 文

- 1) 森高次郎, 浅川末三: 日水会誌, 12, 100 (1943)
- 2) 安藤貞, 佐久間今朝四, 萩野珍吉: 日水会誌,

## 献

- 8, 23 (1939)
- 3) 須山三千三: 日水会誌, 17, 135 (1951)
- 4) 須山三千三: 日水会誌, 15, 507 (1950)

- 5) 吉村克二、久保田周一郎、相馬豊造、村上国男：日水会誌，17，74，(1951)
- 6) 清水亘，志水寛：日水会誌，19，753，(1953)
- 7) 清水 亘，志水 寛：日水会誌，19，757 (1953)
- 8) Fuerth. O. V : Arch. f. exper Pharm u. Path. 36. 231. (1895)
- 9) Hallibuton. W. D : J. Physiol. 8. 133. (1887)
- 10) 近藤 金助，山本 喜男：日農化会誌，17，901，(1941)
- 11) 近藤金助，秦忠夫，木村誠一：日農化会誌，17. 1095. (1941)
- 12) 近藤金助，久保正徳，板東和夫：日農化会誌，12，1077，(1936)
- 13) 近藤金助，三原寅雄：日農化会誌12，1088 (1936)
- 14) 奥田 諒：水産化学，(1948)
- 15) 秦 茂之，近藤金助：日農化会誌，18，1，(1942)
- 16) 満田久輝：日農化会誌，18，7，(1942)
- 17) 清水 亘，日引重幸：日水会誌，17，301，(1951)
- 18) 志水 寛，清水 亘：日水会誌，1953，(1953)
- 19) Friedmann. J. E. : J. Biol. Chem. vol. 123. (1938)
- 20) Hagedorn-Jensen：生化学実験法，藤井暢三著，定量篇 216
- 21) 清水 亘，宅間 均：日水会誌，17，103，(1951)



底曳網漁物の船内鮮度保持に関する研究

篠山 茂行 浜田 七郎  
江平 重男 山田 紀作

Studies on the Preservation of Bottom Fish

by

Shigeyuki SASAYAMA, Shichiro HAMADA,  
Shigeo EHIRA and Kisaku YAMADA,





## Summary

The bottom fish which were caught with trawl nets were treated with chemicals-ice or chemicals solution in the early period before preserving in the holds of fishing boats, and preservativites were observed.

The results obtained were as follows:

1. The begining of putrefaction in those fish which were treated with 5-Nitro-2-furfural semicarbazone (Furaskin) or 5-Nitro-2-furyl acrylamide (Z-furan) containing ice (concentration; 1/50000) were prolonged a few days longer than that in those fish which were treated with common ice only.

2. The fish (renkodai, *Taius tumi-*

*frons*), which were treated with furaskin containing ice on the boat and transported by train from Nagasaki to Osaka, were preserved one day longer than control fish, judging from the volatile basic nitrogen contents and bacterial counts in the muscular tissues.

3. A 30 minutes' dip in a furaskin solution (concentration; 1/30000 and 1/50000) or chlortetracycline (aureomycin) solution (concentration; 1/30000) and 1/50000) was found two times better in keeping quality than control.

4. The melting of chemicals ice was slower than that of common ice.

## 緒

東支那海を漁場とする底曳船所謂以西底曳手繰船は通常 18 日乃至 20 日間を一航海の期間としている。手繰船は 2 隻の船が一統の網を曳くものであって、その漁獲物は毎回操業毎に交互に他の船に揚げ、甲板上にて魚箱（トコ箱）に魚種別、体長別に一箱毎きれいに入れこれを魚艙中に砕氷と交互に積み重ねて貯蔵する。

斯く如くにして貯蔵した魚は、魚艙中特に初期操業の漁獲物は下積みとなり、且つ市場に荷揚げする迄の期間が最も長い故、鮮度低下甚だしく特に夏季の高温時に於ては船底、船側は海水温の上昇と共に氷の溶融は速くこの位置の魚は市場に荷揚げするときは既に腐敗の域に達し最早食用に供し得ず肥料化される事は応々に見られる現象である。又一般に手繰船に於ける漁獲物を腐敗に至らざる迄に市場に荷揚げするためには、その航海は 15 日間迄を限度とする様であるが、早期漁獲下積品の変敗を防止し操業日数を更に延長させるためには現在行われている

## 言

保蔵法以外に何等かの科学的処理方法が講じられなければならない。

仍て筆者等は以下に記する様な化学薬品による漁獲物の船内鮮度保持試験を実施した。試験に供した化学薬品はニトロフラン誘導体の 5-Nitro-2-furfuralsemicarbazone (Furaskin), 5-Nitro-2-furylacrylamide (Z-furan) 及び Chlortetracycline (Aureomycin) を使用した。是等の中前者は阪大藤野研究室及び照井研究室並に千葉の腐敗研究所等に於てその防腐効果が研究されて居り、後者は九大實山研究室<sup>1)</sup>に於て鮮魚に対する保蔵効果がある事を認められている。依つて筆者等は実施に當つてこれら薬品を含有する所謂薬品氷或は薬品溶液に浸漬後氷藏せる方法により行つた。

斯くの如き方法により数次に亘り試験操業を実施した結果、薬品処理せる漁獲物は無処理のもの即ち普通のものと較べて効果ある事を認めたので以下にその経過並に結果を報告する次第である。

## 試験経過及び結果

### 鮮度判定法

揮発性塩基窒素：腎肉 5g を採り食品衛生検査指

針<sup>2)</sup>に記載の方法により測定し、筋肉 100g 中の mg として現わす。

細菌数：腎肉 1g 又は鰓 1g を採り稀釈法により

合成平面培養 37°C, 48 時間後に於ける菌数を算定し, 筋肉 1g 中或鰓 1g 中の細菌数とする.

I 第 1 回操業試験<sup>3)</sup>

本試験用薬品氷は製氷工場に於いて作り, 1 氷罐中の氷の重量は 200 ポンドで, 凍結時間は約 30 時間である.

a. 薬品氷の製造及び試験法 Furaskin を 1000 倍溶液とし 80°C にて溶解後, 氷罐中の Furaskin 濃度が 1/40000 になく如く夫々注加して稀釈し凍結する. 製氷後これを砕氷として漁船に積載し, 又一方の漁船には普通氷を積載し 2 隻一組同時に操業使用した.

試験船は第 103 大漁丸 (普通氷使用) 及び第 105 大漁丸 (Furaskin 氷使用) で, 航海は 1951 年 8 月 5 日~8 月 17 日, 操業は 8 月 7 日~8 月 13 日で漁獲物の氷藏期間は 10 日間である. 供試料は両船の同位置の魚艙 (漁獲の時期による鮮度の差は殆んど無視出来る) の最下段よりカナガシラ, ヒメ, カサゴを夫々抽出した.

b. 結果 魚艙中に於ける保藏効果は濃度 1/40000 の Furaskin 氷に於て Table 1, に示す如く

Furaskin 氷処理区は Vol-base-N は 100g 中 15 mg 以下平均 11.4mg/100g で, 普通氷処理区の

Table 1. Comparison of the qualities of *Lepidotrigla microptera* (Kana-gashira) treated with Furaskin containing ice and common ice.

| Furaskin* containing ice |                    | Common ice |                    |
|--------------------------|--------------------|------------|--------------------|
| Sample No.               | Vol-base-N mg/100g | Sample No. | Vol-base-N mg/100g |
| 1                        | 11.6               | 9          | 36.8               |
| 2                        | 9.6                | 10         | 12.2               |
| 3                        | 11.8               | 11         | 20.8               |
| 4                        | 14.9               | 12         | 37.8               |
| 5                        | 8.6                | 13         | 24.3               |
| 6                        | 10.9               | 14         | 13.1               |
| 7                        | 7.7                | 15         | 27.2               |
| 8                        | 15.9               | 16         | 22.5               |
|                          |                    | 17         | 24.3               |
|                          |                    | 18         | 28.9               |
| Average                  | 11.4               | Average    | 24.8               |

Furaskin concentration : 1/40000

Note: The sample was held in the lower part of fish hold.

Table 2. Bacterial counts in fish muscular tissues.

| Sample                                       | Treatment               | Aerobe bacteria in 1g muscle | Anaerobe bacteria in 1g muscle |
|----------------------------------------------|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| <i>Lepidotrigla microptera</i> (Kanagashira) | Furaskin containing ice | $4.6 \times 10^6$            | $5.0 \times 10^3$              |
|                                              | Common ice              | $5.3 \times 10^6$            | $4.1 \times 10^3$              |
| <i>Aulopus japonicus</i> (Hime)              | Furaskin containing ice | $2.3 \times 10^5$            | $8.0 \times 10^3$              |
|                                              | Common ice              | $3.8 \times 10^5$            | $3.0 \times 10^4$              |
| <i>Sebastes marmoratus</i> (Kasago)          | Furaskin containing ice | $6.4 \times 10^5$            | $7.1 \times 10^3$              |
|                                              | Common ice              | $8.1 \times 10^5$            | $1.5 \times 10^4$              |

Note : Furaskin concentration : 1/40000

The sampl was held in the lower part of hish hold.

最低値 20mg/100g, 最高値 37mg/100g, 平均 24.8mg/100g に比し少なく Furaskin 氷処理の効果が認められる. 一方細菌数に於ても Table 2,

Fig. 1, Fig. 2 に示す如く肉質中の好気性及び嫌気性細菌数は共にいずれの魚種に於ても Furaskin 氷処理区は普通氷処理区よりその値少なく

Furaskin 氷処理の有効性を認める事が出来る。

## II. 第2回操業試験<sup>4)</sup>

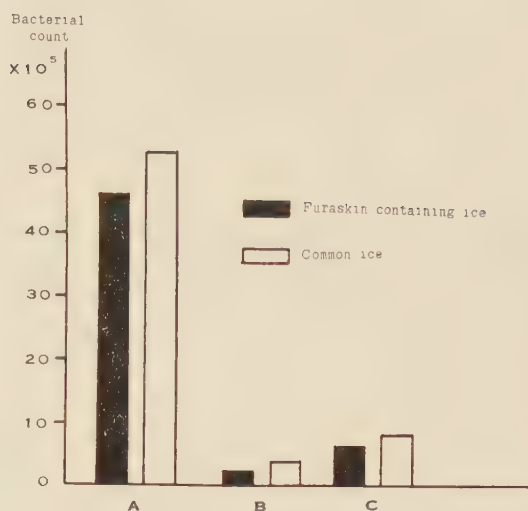
第1回の試験に於て薬品氷の製造後、氷罐中より取出した氷塊は Furaskin が中心部に集結する傾向が認められた。氷は漁船に積載する際砕氷するとは云え、凍結後 Furaskin は氷中に均一に溶存するのが望ましいと考える。そこで今回に於ては Furaskin を分散せしめる手段としてアルギン酸ソーダを併用した。

a. 薬品氷の製造及び試験法 Furaskin を 1000 倍溶液とし更にアルギン酸ソーダを加えその濃度を 250 倍溶液とする。これを 80°C にて溶解後、氷罐中の Furaskin 濃度が 1/50000 (アルギン酸ソーダの濃度 1/12500) になる如く夫々注加して稀釈し凍結する。

試験船は第173明石丸(普通氷使用)及び第175明石丸(Furaskin 氷使用)で夫々砕氷として積載し、航海は8月9日~8月19日、操業は8月12日~8月16日で漁獲物の氷藏期間は7日間である。分析試料は第1回と同じく漁船が魚市場にて荷揚げする際最下段よりマエソ、チダイ、シログチを抽出した。尚今回の試験操業は台風に遭遇したため予定を変更して操業を中止し帰港したので氷藏期間が短いため更に冷蔵庫(0.5°C~0.5°C)に10日間保存の後分析に着手した。

b. 結果 魚船中に於ける保藏効果は Table 3, に示す如く Vol-base-N value は Furaskin 氷処理区は平均 28.8mg/100g, 普通氷処理区は平均 35.9mg/100g を示し, Furaskin 氷処理の効果を認める事が出来る。一方細菌数に於ても Table 4, Fig. 3, Fig. 4 に示す如く夫々の魚種の肉質部、鰓部共に Furaskin 氷処理区は普通氷に比して菌数少なくその有効性が認められる。

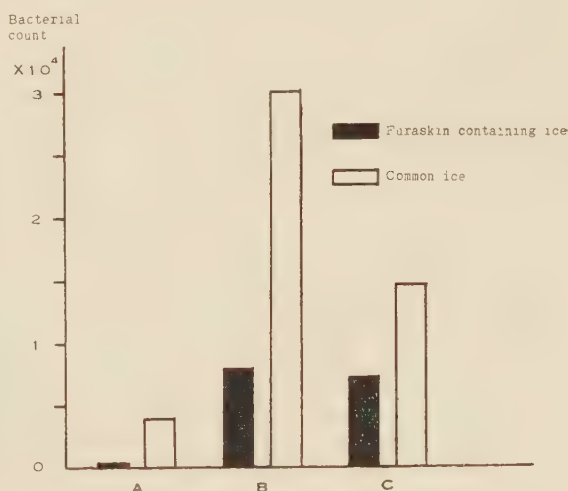
本試験に於て氷中の Furaskin の分散状態はアルギン酸ソーダを併用した事に依り



A : *Lepidotrigla microptera* (kanagashira)  
B : *Aulopus japonicus* (hime)  
C : *Sebastiscus marmoratus* (kasago)

Fig. 1. Comparison of aerobic bacteria in the muscular tissues of various fish.

Furaskin concentration : 1/40000



A : *Lepidotrigla microptera* (kanagashira)  
B : *Aulopus japonicus* (hime)  
C : *Sebastiscus marmoratus* (kasago)

Fig. 2 Comparison of anaerobe bacteria in the muscular tissues of various fish.

Furaskin concentration : 1/40000



Table 3. Comparison of the qualities of *Saurida argyrophanes* (maeso) treated with Furaskin containing ice and common ice.

| Furaskin containing ice |                    | Common ice |                    |
|-------------------------|--------------------|------------|--------------------|
| Sample No.              | Vol-base-N mg/100g | Sample No. | Vol-base-N mg/100g |
| 1                       | 26.2               | 19         | 37.5               |
| 2                       | 34.5               | 20         | 46.5               |
| 3                       | 23.5               | 21         | 34.9               |
| 4                       | 26.5               | 22         | 37.8               |
| 5                       | 28.6               | 23         | 35.4               |
| 6                       | 30.8               | 24         | 29.4               |
| 7                       | 26.2               | 25         | 30.6               |
| 8                       | 31.7               | 26         | 50.7               |
| 9                       | 26.2               | 27         | 38.0               |
| 10                      | 24.2               | 28         | 50.0               |
| 11                      | 26.2               | 29         | 31.5               |
| 12                      | 28.0               | 30         | 42.3               |
| 13                      | 33.1               | 31         | 40.4               |
| 14                      | 32.9               | 32         | 35.7               |
| 15                      | 23.3               | 33         | 35.2               |
| 16                      | 29.7               | 43         | 27.0               |
| 17                      | 36.3               | 35         | 27.6               |
| 18                      | 30.8               | 36         | 27.8               |
| Average                 | 28.8               | Average    | 35.9               |

Note : Furaskin concentration:1/50000  
Sodium alginic acid concentration: 1/12500  
The sample was held in the lower part of fish hold.

均一質となり一応製氷の目的を達する事が出来たが、これを使用した保蔵効果は上記分析結果より見て効果あると云えども魚体表面にアルギン酸ソーダが凝固附着し外観を甚だしく損う結果となった。

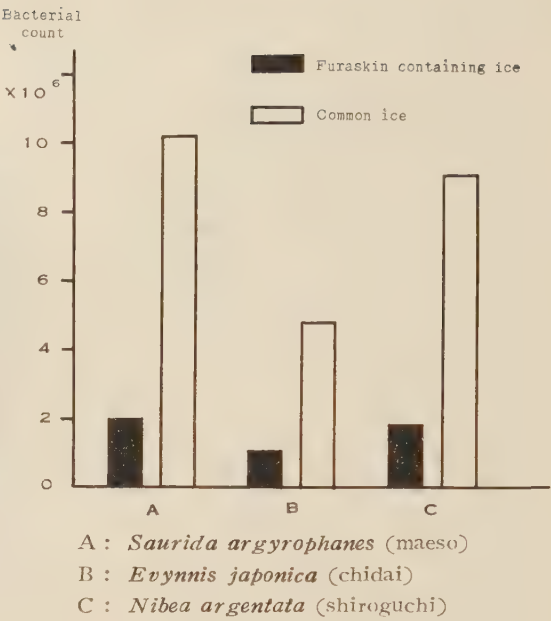


Fig. 3. Comparison of bacterial counts in the muscular tissues of various fish.  
Furaskin concentration : 1/50000, contained sodium alginic acid : 1/12500.

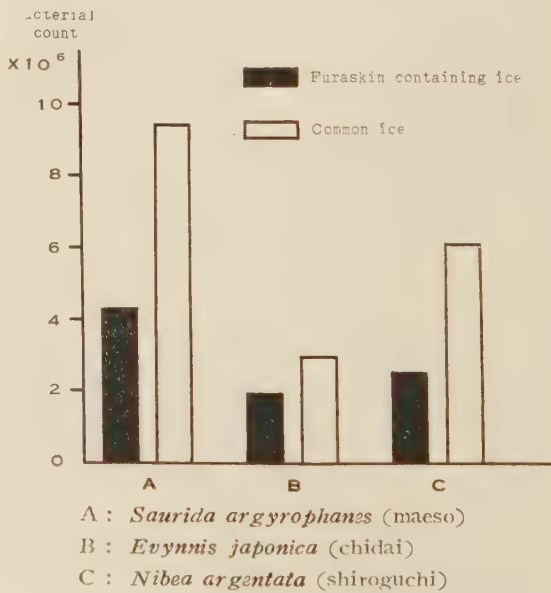


Fig 4. Comparison of bacterial counts in the gills of various fish.  
Furaskin concentration : 1/50000, contained sodium alginic acid : 1/12500.

Table 4. Bacterial counts in fish muscular tissues and gills.

| Sample                                     | Treatment               | In muscle<br>(1g) | In muscle<br>(1g) |
|--------------------------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|
| <i>Saurida<br/>argyrophanes</i><br>(maeso) | Furaskin containing ice | $4.3 \times 10^5$ | $2.0 \times 10^5$ |
|                                            | Common ice              | $9.4 \times 10^5$ | $1.2 \times 10^7$ |
| <i>Evynnis japonica</i><br>(chidai)        | Furaskin containing ice | $2.0 \times 10^5$ | $1.0 \times 10^5$ |
|                                            | Common ice              | $3.0 \times 10^5$ | $4.8 \times 10^5$ |
| <i>Nibea argentata</i><br>(shiroguchi)     | Furaskin containing ice | $2.5 \times 10^5$ | $1.8 \times 10^5$ |
|                                            | Common ice              | $6.1 \times 10^5$ | $9.0 \times 10^5$ |

Note : Furaskin concentration : 1/50000

Sodium alginic acid concentration : 1/12500

The sample was held in the lower part of fish hold.

### III Furaskin 氷処理区の底曳網漁獲物の貨車輸送試験<sup>5)</sup>

本試験に用いた漁魚は前記第1回の操業試験で処理した漁運物の中特にレンコダイの1部であって体長21~28cm、体重200~580gで大部分は体長27~28cmg、体重500~580gのものを選んだ。

a. 輸送法 Furaskin 氷(濃度 1/40000)及び普通氷で処理した夫々のトロ箱を荷揚げしたまま追氷をすくことにより基倉の貨車中他の大量の鮮魚の

最上部に置き其の夜(3月17日)長崎発、19日早朝大阪中央魚市場に到着した。到着時に於ける試験用トロ箱中には氷は殆んど残存して居なかった。試験品は直ちに同中央魚市場の氷室に保存し官能検査を行うと共に分析試料を抽出した。

b. 結果 Table 5, Table 6, Fig. 5 に示す如く官能検査に於ては Furaskin 氷処理区の輸送試験品は普通氷処理区に較び臭気少なく、鰓の魚腐、眼球の濁度共に良好で、且つ分析結果に於ても Vol-base N、細菌数の測定値は少なく、荷揚げ後輸送

Table 5. Sensuous judge of fish qualities.

| Elapation time after<br>arrival at Osaka fish-<br>market (Hrs) |                                    | Stench     | Colour<br>of gills | Turbidity<br>of<br>eyeballs | Condition<br>of storage           |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------|--------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 5                                                              | Control<br>Furaskin containing ice | ±<br>—     | ++<br>±            | ±<br>—                      | Covered<br>with<br>crushed<br>ice |
| 8                                                              | Control<br>Furaskin containing ice | ++<br>±    | ++<br>+            | +<br>—                      |                                   |
| 12                                                             | Control<br>Furaskin containing ice | ++<br>±    | ++<br>+            | —<br>—                      |                                   |
| 30                                                             | Control<br>Furaskin containing ice | ++<br>+    | ++<br>++           | ++<br>—                     | Ice<br>house<br>(3~5°C)           |
| 54                                                             | Control<br>Furaskin containing ice | +++<br>++  | +++<br>++          | +++<br>++                   |                                   |
| 78                                                             | Control<br>Furaskin containing ice | +++<br>+++ | +++<br>+++         | +++<br>++                   |                                   |

Table 6. Comparison of the qualities of *Taius tumifrons* (renkodai) treated with Furaskin containing ice and common ice.

| Elaption time<br>after arrival at<br>ōsaka fish-<br>market<br>(Hrs) | Common ice |                               |                     |                     | Furaskin containing ice |                               |                     |                     |
|---------------------------------------------------------------------|------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|
|                                                                     | PH value   | NH <sub>3</sub> -N<br>mg/100g | Bacterial counts    |                     | PH value                | NH <sub>3</sub> -N<br>mg/100g | Bacterial counts    |                     |
|                                                                     |            |                               | in muscle           | in gills            |                         |                               | in muscle           | in gills            |
| 12                                                                  | —          | 6.50                          | 7×10 <sup>3</sup>   | 1.5×10 <sup>3</sup> | —                       | 2.90                          | 1.2×10 <sup>3</sup> | 4.5×10 <sup>3</sup> |
| 30                                                                  | 6.98       | 13.90                         | 7.4×10 <sup>5</sup> | 4.0×10 <sup>5</sup> | 6.70                    | 7.20                          | 4.7×10 <sup>5</sup> | 1.2×10 <sup>6</sup> |
| 54                                                                  | 6.95       | 35.40                         | 9.5×10 <sup>7</sup> | —                   | 6.67                    | 11.90                         | 6.3×10 <sup>6</sup> | —                   |
| 78                                                                  | 7.20       | 43.45                         | —                   | —                   | 6.93                    | 38.70                         | —                   | —                   |

Note : Furaskin concentration : 1/40000  
Temperature of preservation : 3~5°C

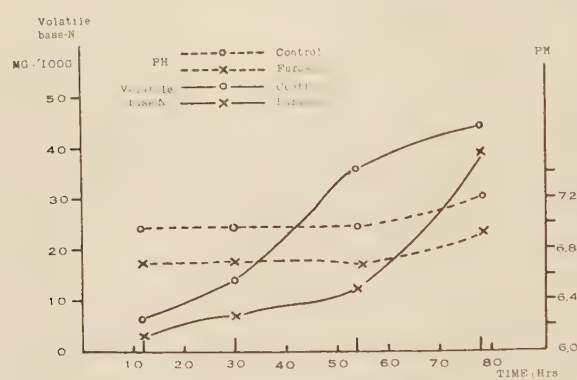


Fig. 5. Changes of volatile base-N and PH value in *Taius tumifrons* (renkodai), (Body length 27~28cm. Boay weight 500~580g). Zero point is the time of arrival at the ōsaka fish market.

期間中に氷の切れた場合に於ても尙普通氷処理のものより約24時間長く保藏し得る事を認めた。

IV. 第3回操業試験<sup>7)</sup>

凍結後に於ける氷塊中の Furaskin の分散度はアルギン酸ソーダを併用する事に依り均一質の薬品氷を製造する事が出来たが、操業試験の結果に於ては魚体表面にアルギン酸ソーダの被膜を作り外観を甚だしく損ずる欠点が認められたのでこれに代うるに分散剤として界面活性剤 Tween 80, Arlacel C (興産化学社の要請による) の併用を試みた。本試験

に使用した薬品は Furaskin と同様のニトロフラン誘導体である Z-furan である。

a. 薬品氷の製造と試験法 Z-furan 10%, Tween 80 10%, Arlacel-C10%, 水 70% の比率をもって高濃度の溶液を作りこれを原液とし、製氷の際、氷罐中に Z-furan の濃度が 1/40000 となる如く原液を注加して稀釈し凍結する。製氷後は常法の如く砕氷として漁船に積載する。

試験船は第8大漁丸 (Z-furan 氷使用) 及び第9大漁丸 (普通氷使用) で航海は 1954年5月28日~6月19日、漁獲物の氷藏期間は20日間であつた。分標試料は同船の同位置の魚艀中 (トロ箱: 8段積み) の上より2段目、5段目及び最下段のトロ箱よりミロコチを採取した。

b. 結果 魚艀中2段目 (上段)、5段目 (中段) 及び最下段 (下段) の各段に於ける抽出した魚肉中の Vol-base-N 及び細菌数は Table 7, Fig. 6 及び Fig. 7 に示す如く Z-furan 氷処理区と普通氷処理区との間に差異がなく Z-furan 氷処理の効果は全く認められない。

V. 第4回操業試験<sup>7)</sup>

本試験は第3回操業試験と併行して実施した。

a. 薬品氷の製造及び試験法 第3回操業試験に使用した原液の1部を Z-furan の濃度が 1/70000 となる如く氷罐中に注加して稀釈し凍結する。製氷後は同じく砕氷として漁船に積載する。

Table 7. Comparison of the qualities of *Nilea argentea* (shiroguchi) treated with Z-furan containing ice and common ice.

| Common ice  |            |                |               |                            |                               | Z furan containing ice |            |                |               |                            |                               |
|-------------|------------|----------------|---------------|----------------------------|-------------------------------|------------------------|------------|----------------|---------------|----------------------------|-------------------------------|
| Fish hold   | Sample No. | Body length cm | Body weight g | NH <sub>3</sub> -N mg/100g | Bacterial counts in 1g muscle | Fish hold              | Sample No. | Body length cm | Body weight g | NH <sub>3</sub> -N mg/100g | Bacterial counts in 1g muscle |
| Upper part  | 1          | —              | —             | —                          | —                             | Upper part             | 1          | 26.2           | 398           | 19.60                      | $3.6 \times 10^4$             |
|             | 2          | —              | —             | —                          | —                             |                        | 2          | 24.8           | 345           | 19.60                      | $3.7 \times 10^4$             |
|             | 3          | —              | —             | —                          | —                             |                        | 3          | 26.2           | 340           | 19.60                      | $3.4 \times 10^4$             |
|             | Average    |                |               |                            |                               |                        | Average    |                |               | 19.60                      | $3.6 \times 10^4$             |
| Middle part | 1          | 22.2           | 298           | 25.48                      | $2.8 \times 10^4$             | Middle part            | 1          | 26.0           | 394           | 23.87                      | $3.7 \times 10^4$             |
|             | 2          | 22.0           | 246           | 24.21                      | $2.7 \times 10^4$             |                        | 2          | —              | —             | —                          | —                             |
|             | 3          | 21.8           | 232           | 24.04                      | $2.7 \times 10^4$             |                        | 3          | —              | —             | —                          | —                             |
|             | Average    |                |               | 24.58                      | $2.7 \times 10^4$             |                        | Average    |                |               | 23.87                      | $3.7 \times 10^4$             |
| Lower part  | 1          | 24.0           | 336           | 33.47                      | $3.2 \times 10^4$             | Lower part             | 1          | 24.2           | 336           | 35.68                      | $4.8 \times 10^4$             |
|             | 2          | 26.4           | 402           | 35.02                      | $2.5 \times 10^4$             |                        | 2          | 24.8           | 359           | 35.12                      | $4.4 \times 10^4$             |
|             | 3          | 27.0           | 442           | 28.64                      | $7.2 \times 10^4$             |                        | 3          | 24.2           | 344           | 37.79                      | $2.7 \times 10^4$             |
|             | Average    |                |               | 32.38                      | $4.3 \times 10^4$             |                        | Average    |                |               | 36.20                      | $4.0 \times 10^4$             |

Note: Z—furan concentration: 1/40000, Tween 80 concentration; 1/40000

Arlacel C concentration; 1/40000



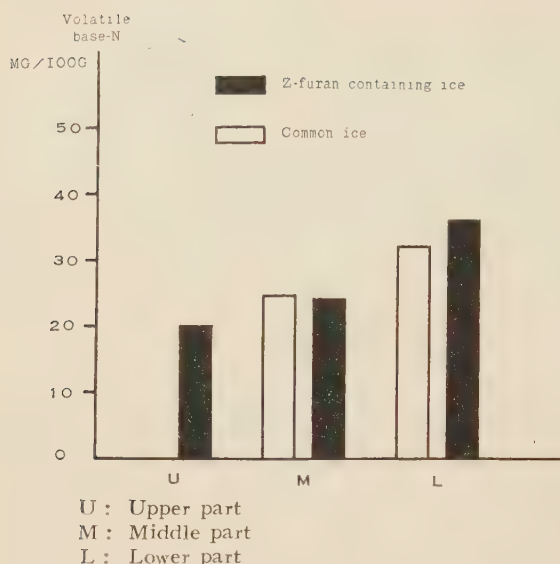


Fig 6. Comparison of volatile base-N amount in the muscular tissues of *Nibea argentata* (shiroguchi) preserved at three parts in fish hold.

Z-furan concentration: 1/40000  
Tween 80 concentration: 1/40000  
Arlacel-C concentration: 1/40000

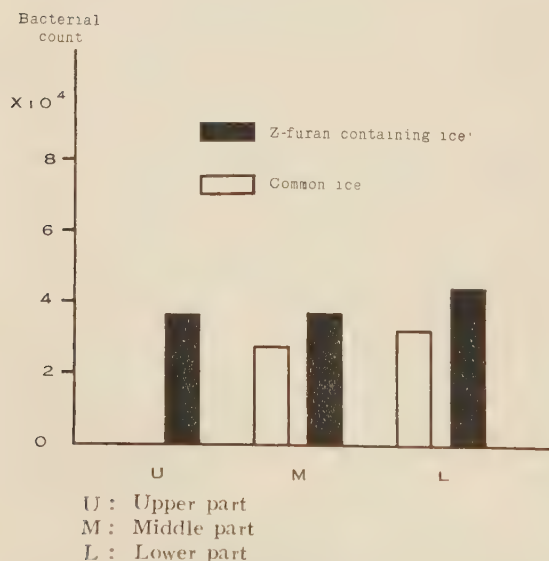


Fig 7. Comparison of bacterial counts in the muscular tissues of *Nibea argentata* (shiroguchi) preserved at three parts in fish hold.

Z-furan concentration: 1/40000  
Tween 80 concentration: 1/40000  
Arlacel C concentration: 1/40000

試験船は第 18 東海丸 (Z-furan 氷使用) 及び第 19 東海丸 (普通氷使用) で、航海は 5 月 29 日～6 月 20 日、漁獲物の氷藏期間は 20 日間であった。分析試料の抽出は前回と全く同様の方法にて行ったが、Z-furan 氷処理区に於ける上段の漁獲物中よりシログチを採取する事が出来なかった。

b. 結果 Table. 8 及び Fig. 8 に示す如く Vol-base-N value は中段に於て Z-furan 氷処理区と普通氷処理区に差がなく下段に於て前者少なくその有効性を認める事が出来るが、細菌数に於ては Fig. 9 に示す如く中段は Z-furan 氷処理区は普通氷の 3 倍の菌数を保有し、下段に於てのみ微弱ながら Z-furan 氷処理を認める事が出来る。しかしながら本試験に於ては Z-furan 氷処理の有効性を確認する事は出来なかった。

#### Ⅵ. 第 5 回操業試験)

第 3 回操業試験結果に於て濃度 1/40000 Z-furan 氷 (同濃度の Tween 80 及び Arlacel-C を含有する) 処理の効果は全く認められず却って悪結果を示し、又第 4 回操業試験結果に於ては濃度 1/70000 Z-furan 氷 (同濃度の Tween 80 及び Arlacel-C を含有する) 処理の効果は魚船中下段に於て微弱ながらも有効性が認められて居る如く見られた。Z-furan 濃度が 1/40000 に対しそれより稀薄なる濃度の 1/70000 に効果が認められるのは各船に於ける魚船中の保藏状態の差異に依るものか或は Z-furan 自体防腐効果を有するものか等、その原因を追究すべく再度操業を実施した。

a. 薬品氷の製造と試験法 第 3 回操業試験の際に作った原液の 1 部を使用し前回と同様の方式にて Z-furan 濃度 1/70000 薬品氷を製した。

試験船は第 81 明石丸 (普通氷使用) 及び第 82 明石丸 (Z-furan 氷使用) で、航海は 7 月 9 日～7 月 29 日、漁獲物の氷藏期間は 18 日間であった。試料の抽出は前回と同様に行ったが本船に於ては魚船中各段に渡り同一魚種を得る事が出来なかったため、上段、中段

Table 8. Comparison of the qualities of *Nibea argentata* (shiroguchi) treated with Z-furan containing ice and common ice.

| Common ice  |            |                |               |                            |                               | Z-furan containing ice |            |                |               |                            |                               |
|-------------|------------|----------------|---------------|----------------------------|-------------------------------|------------------------|------------|----------------|---------------|----------------------------|-------------------------------|
| Fish hold   | Sample No. | Body length cm | Body weight g | NH <sub>3</sub> -N mg/100g | Bacterial counts in 1g muscle | Fish hold              | Sample No. | Body length cm | Body weight g | NH <sub>3</sub> -N mg/100g | Bacterial counts in 1g muscle |
| Upper part  | 1          | 25.8           | 374           | 19.02                      | 1.0×10 <sup>4</sup>           | Upper part             | 1          | —              | —             | —                          | —                             |
|             | 2          | 25.8           | 424           | 16.52                      | 6.0×10 <sup>3</sup>           |                        | 2          | —              | —             | —                          | —                             |
|             | 3          | 20.6           | 210           | 24.90                      | 8.0×10 <sup>3</sup>           |                        | 3          | —              | —             | —                          | —                             |
|             | Average    |                |               | 20.15                      | 8.0×10 <sup>3</sup>           |                        | Average    |                |               |                            |                               |
| Middle part | 1          | 25.6           | 374           | 23.18                      | 1.6×10 <sup>4</sup>           | Middle part            | 1          | 20.6           | 212           | 17.63                      | 2.0×10 <sup>4</sup>           |
|             | 2          | 23.8           | 300           | 27.55                      | 9.0×10 <sup>3</sup>           |                        | 2          | 26.6           | 444           | 25.50                      | 2.8×10 <sup>4</sup>           |
|             | 3          | 26.2           | 394           | 22.90                      | 1.2×10 <sup>4</sup>           |                        | 3          | 31.6           | 482           | 25.39                      | 2.0×10 <sup>4</sup>           |
|             | Average    |                |               | 24.56                      | 1.2 10 <sup>4</sup>           |                        | Average    |                |               | 22.84                      | 2.3 10 <sup>4</sup>           |
| Lower part  | 1          | 23.4           | 316           | 30.27                      | 2.0×10 <sup>4</sup>           | Lower part             | 1          | 24.4           | 300           | 18.52                      | 1.0×10 <sup>4</sup>           |
|             | 2          | 22.4           | 277           | 25.38                      | 1.6×10 <sup>4</sup>           |                        | 2          | 22.4           | 246           | 14.69                      | 1.1×10 <sup>4</sup>           |
|             | 3          | 25.2           | 368           | 25.78                      | 1.2×10 <sup>4</sup>           |                        | 3          | 21.2           | 214           | 17.36                      | 1.2×10 <sup>4</sup>           |
|             | Average    |                |               | 27.14                      | 1.6×10 <sup>4</sup>           |                        | Average    |                |               | 16.86                      | 1.1×10 <sup>4</sup>           |

Note : Z furan concentration : 1/70000, Tween 80 concentration : 1/70000

Arancel C concentration : 1/70000.

よりカナガシラを採取した。

b. 結果 Table 9, Fig. 10, Fig. 11 及び Fig. 12 に示す如く Vol-base-N value, 肉質中及び鰓中の細菌数は上段に於て Z-furan 氷処理は微弱な効果を示すが下段に於ては全く効果を認められず薬品氷処理は却って悪影響を与える結果となった。

#### Ⅶ. 実験室に於ける試験<sup>9)</sup>

第4回, 第5回操業試験の結果に於て Z-furan 氷処理は何等効果を認める事は出来なかった。その原因を追究するに製氷時に併用した界面活性剤 Tween 80, Arlcel-C の影響と推測した。界面活性剤は乳化, 洗浄, 浸透, 分散, 起泡などの作用を行う物質で, 表面張力, 界面張力を減少する作用を顕著に示すものであって, 特に非イオン性活性剤中 Tween 類, Span 類, Arlcel-C 等は殺虫剤或はローション, 軟膏, ペニシリン等の一般製剤に応用され, 又菌体の培養に於て培養液中に Tween 80 を加えれば特に結核菌, ジフテリア菌の発育は促進され迅速且つ均一な生長を示し, 乳酸菌の培養に於ては Tween 80 は成長素として用いられる<sup>10)</sup>。かくの如く Tween 80 の性質より見てこれを保藏試験に用うれば魚体に附着浸入する細菌の発育を助長せしめるであろうと推察される。且つ又使用した薬品氷の濃度比は Z-furan 1 に対し界面活性剤2であるから Z-furan の防腐効力は界面活性剤のために全く抑制されていると云えよう。

そこで筆者等はこれら界面活性剤の漁獲物の保藏に対する弊害を確認すべく次の如き実験を行った。

a. 実験法 濃度1/40000の Z-furan 溶液, 濃度1/40000の Tween 80 溶液及び両者同量を混じた Z-furan-Tween 80溶液の3区の薬品溶液を作り各 3000cc の溶液中にアマダイ(体長24~26cm体重300~350g)を夫々3尾宛浸漬し(予め液温を10°Cに保つ)10°Cの冷蔵庫中に

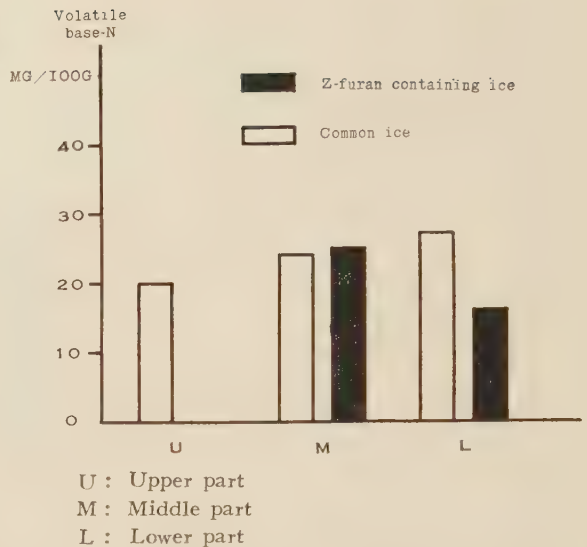


Fig 8. Comparison of volatile base-N amount in the muscular tissues of *Nibea argentata* (shiroguchi) preserved at three parts in fish hold.

Z-furan concentration : 1/70000  
Tween 80 concentration : 1/70000  
Arlcel-C concentration : 1/70000

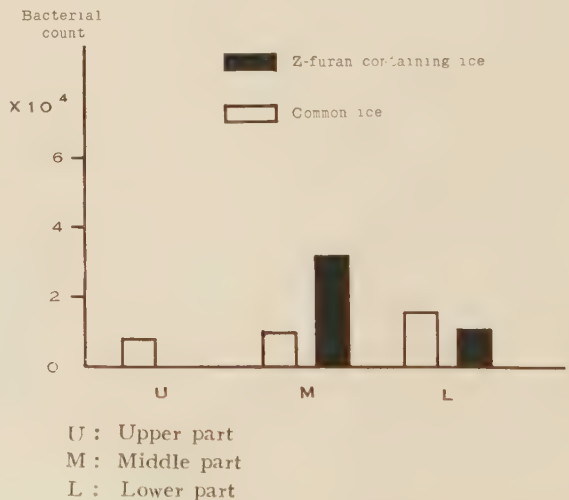


Fig 9. Comparison of bacterial counts in the muscular tissues of *Nibea argentata* (shiroguchi) preserved at three parts in fish hold.

Z-furan concentration : 1/70000  
Tween 80 concentration : 1/70000  
Arlcel-C concentration : 1/70000

Table 9. Comparison of the qualities of *Leptolotrigla microptera* (kanagashira) treated with Z-furan containing ice and common ice.

| Common ice  |            |                   |                               |                     |                     | Z-furan containing ice |            |                   |                               |                     |                     |
|-------------|------------|-------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|------------|-------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| Fish hold   | Sample No. | Body length<br>cm | NH <sub>3</sub> -N<br>mg/100g | Bacterial counts    |                     | Fish hold              | Sample No. | Body length<br>cm | NH <sub>3</sub> -N<br>mg/100g | Bacterial counts    |                     |
|             |            |                   |                               | in 1g muscle        | in 1g gills         |                        |            |                   |                               | in 1g muscle        | in 1g gills         |
| Upper part  | 1          | 13.6              | 23.29                         | 1.0×10 <sup>4</sup> | 1.0×10 <sup>4</sup> | Upper part             | 1          | 14.4              | 19.57                         | 5.5×10 <sup>3</sup> | 8.0×10 <sup>3</sup> |
|             | 2          | 13.4              | 17.08                         | 6.0×10 <sup>3</sup> | 1.0×10 <sup>4</sup> |                        | 2          | 14.4              | 19.85                         | 4.5×10 <sup>3</sup> | 1.2×10 <sup>4</sup> |
|             | Average    |                   | 20.18                         |                     | 1.0 10 <sup>4</sup> |                        | Average    |                   | 19.71                         | 5.0 10 <sup>3</sup> | 6.4 10 <sup>3</sup> |
| Middle part | 1          | 18.2              | 18.80                         | 7.5×10 <sup>3</sup> | 1.4×10 <sup>4</sup> | Middle part            | 1          | 14.7              | 26.06                         | 3.1×10 <sup>4</sup> | 3.8×10 <sup>4</sup> |
|             | 2          | 18.3              | 25.84                         | 4.0×10 <sup>3</sup> | 3.2×10 <sup>4</sup> |                        | 2          | 14.6              | 23.08                         | 1.1×10 <sup>4</sup> | 1.4×10 <sup>5</sup> |
|             | Average    |                   | 21.82                         | 5.7×10 <sup>3</sup> | 2.3×10 <sup>4</sup> |                        | Average    |                   | 24.87                         | 2.1×10 <sup>4</sup> | 8.9×10 <sup>4</sup> |
| Lower part  | 1          | —                 | —                             | —                   | —                   | Lower part             | 1          | —                 | —                             | —                   | —                   |
|             | 2          | —                 | —                             | —                   | —                   |                        | 2          | —                 | —                             | —                   | —                   |
|             | Average    |                   |                               |                     |                     |                        | Average    |                   |                               |                     |                     |

Note : Z-furan concentration : 1/70000  
 Tween 80 concentration : 1/70000  
 Arlacial C concentration : 1/70000

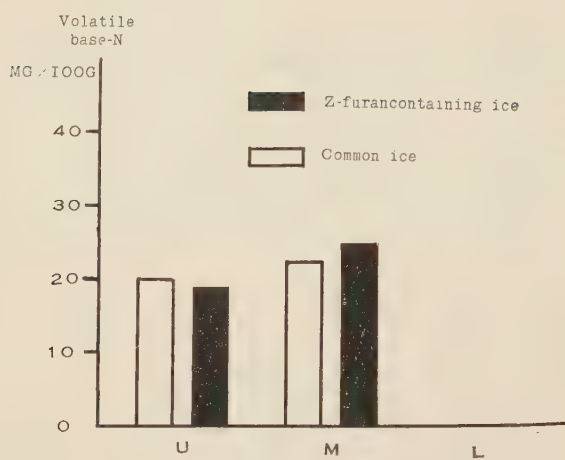


Fig. 10. Comparison of volatile base-N amount in the muscular tissues of *Lepidotrigla microptera* (kanagashira) preserved two parts in fish hold.

Z-furan concentration: 1/70000  
 Tween 80 concentration: 1/70000  
 Arlcel-C concentration: 1/70000

20時間静置後肉質中のVol-base-N, 細菌数を測定した。

一方上記各薬品溶液 500cc 中にマイワシ (体長12~13cm, 体重26~28g) を5尾宛

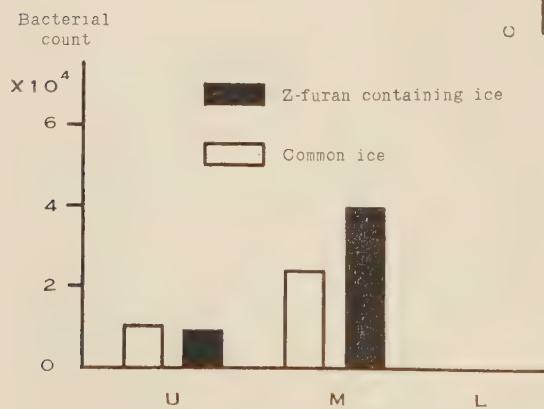


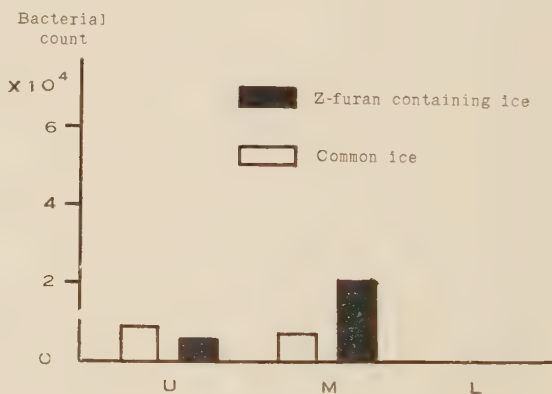
Fig. 12. Comparison of bacterial counts in the gills of *Lepidotrigla microptera* (kanagashira) preserved at two parts in fish hold.

Z-furan concentration: 1/70000  
 Tween 80 concentration: 1/70000  
 Arlcel-C concentration: 1/70000

浸漬し液温10°Cにて20時間静置後 Vol-base-N, 細菌数を測定した。

b. 結果 アマダイについては Table 10, Fig. 13 に示す如く Vol-base-N value は Z-furan 区最小, Tween 80 区最高を示し, 細菌数は Fig. 14 の如く Tween 80 区は Z-furan 区の2倍の菌数を示し, Z-furan-Tween 80 区は Tween 80 区と大差ない。又 Z-furan 区と薬品無添加の対照区との間に Vol-base-N, 細菌数共に相違がないのは試料が市販品で鮮度良好に非ざるためと思われる。

しかしながら鮮度良好なるマイワシについては Fig. 15 の如く Vol-base-N value は Z-furan 区最小でその効果を認め, 細菌数に於ては Fig. 16 に示す如く



U: Upper part  
 M: Middle part

Fig. 11. Comparison of bacterial counts in the muscular tissues of *Lepidotrigla microptera* (kanagashira) preserved at two parts in fish hold.

Z-furan concentration: 1/70000  
 Tween 80 concentration: 1/70000  
 Arlcel-C concentration: 1/70000

Z-furan 区は最小で Z-furan-Tween 80 区これに次ぎ Tween 80 区は最高を示す。又 Z-furan 区と Z-furan-Tween 80 との間に大きな相違がないがこれは鮮度良好な時期に於ては Z-furan の防腐は



Table 10. Preservability of fish immersed in Z-furan solution

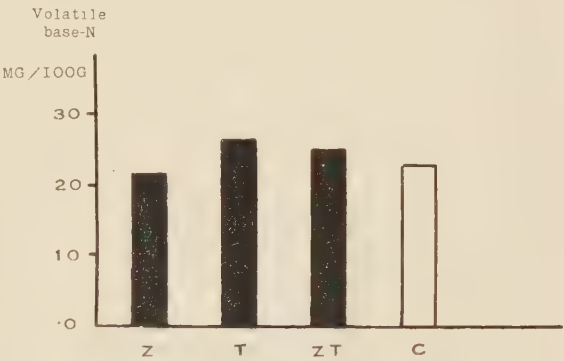
| Fish kind                                                    | <i>Branchiostegus japonicus</i><br>(amadai) |                                 | <i>Sardinia melanosticta</i><br>(maiwashi) |                                 |
|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------|
| Treatment                                                    | NH <sup>3</sup> -N<br>mg/100g               | Bacterial count<br>in 1g muscle | NH <sup>3</sup> -N<br>mg/100g              | Bacterial count<br>in 1g muscle |
| Z-furan sol<br>1/40000                                       | 21.64                                       | 2.0×10 <sup>5</sup>             | 10.00                                      | 3.0×10 <sup>3</sup>             |
| Tween 80 sol<br>1/40000                                      | 26.46                                       | 4.0×10 <sup>5</sup>             | 12.76                                      | 2.7×10 <sup>4</sup>             |
| Z-furan sol 1/40000<br>Tween 80 sol 1/40000<br>mixed sol 1:1 | 24.97                                       | 5.0×10 <sup>5</sup>             | 12.95                                      | 5.0×10 <sup>3</sup>             |
| Control                                                      | 22.47                                       | 2.0×10 <sup>5</sup>             | 12.76                                      | 8.0×10 <sup>3</sup>             |

Temperature : 10°C      Time of immersion : 20 hrs

Z : Z-furan concentration. 1/40000  
T : Tween80 concentration. 1/40000  
ZT : Z-furan concentration. 1/40000 }  
     Tween 80 concentration. 1/40000 }  
     mixed solution 1 : 1  
C : Control

Fig 13. Comparison of volatile-N amounts in the muscular tissues of *Branchiostegus japonicus* (amadai) immersed in Z-furan solution

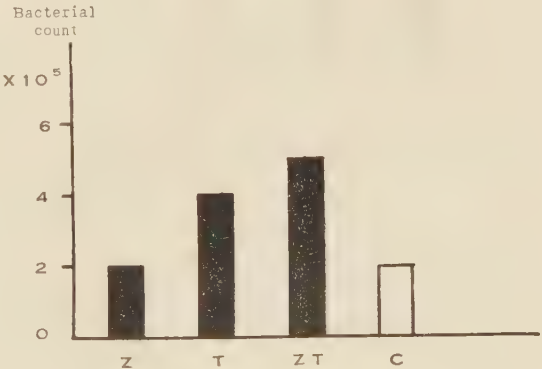
Temperature : 10°C. Time of immersion : 20 hrs.



Z : Z-furan concentration. 1/40000  
T : Tween80 concentration. 1/40000  
ZT : Z-furan concentration. 1/40000 }  
     Tween 80 concentration. 1/40000 }  
     mixed solution 1 : 1  
C : Control

Fig 14. Comparison of bacterial counts in the muscular tissues of *Branchiostegus japonicus* (amadai) immersed in Z-furan solution.

Temperature : 10°C. Time of imersion : 20 hrs.



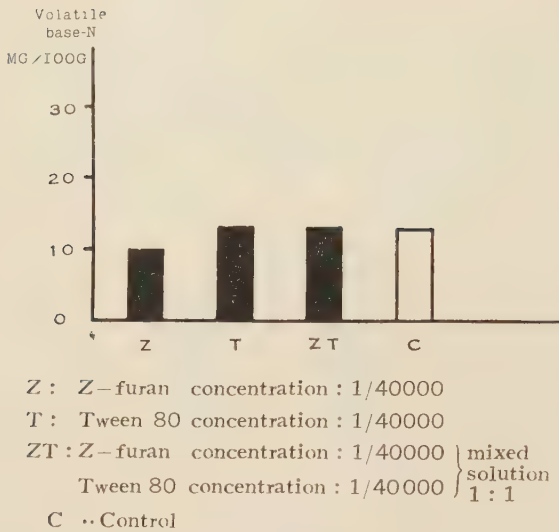


Fig 15. Comparison of volatile base-N amounts in the muscular tissues of *Sardinia melanosticta* (maiwashi) immersed in Z-furan solution.

Temperature : 10°C. Time of immersion : 20 hrs.

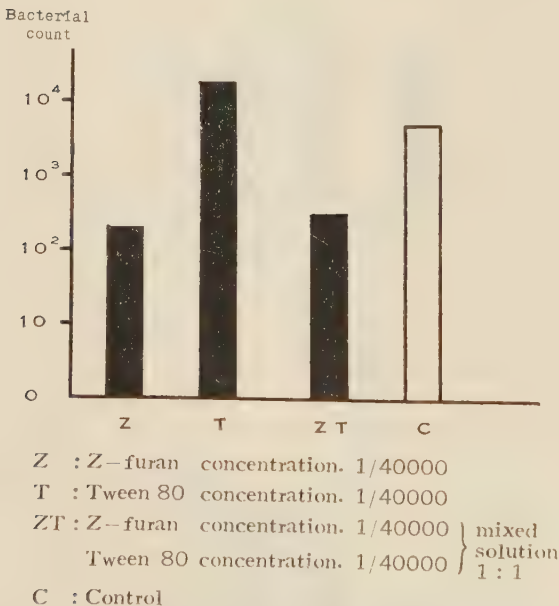


Fig 16. Comparison of bacterial counts in the muscular tissues of *sardinia melanosticta* (maiwashi) immersed in Z-furan solution.

Temperature : 10°C. Time of immersion : 20 hrs.

効果的に作用し Tween 80 には支配されないためであって、やがて鮮度が低下すれば Tween 80 は細菌の培養基的存在となり Z-furan の防腐効果は消滅するものと考えられる。

上記実験結果より見て当初予期した如く Z-furan 氷処理の無効力は併用せる界面活性剤 Tween 80 の弊害によるものである事が確認された。

尙 Arlcel-C と Z-furan 混合の実験室的製氷結果は Z-furan は分散せず効果薄弱と認められたので Arlcel-C の試験は行わなかった。

#### VIII. 第 6 回操業試験<sup>1)</sup>

前述の如き試験結果に於て界面活性剤の併用は不適当と確認されたので今回は Z-furan 単用の薬品氷による操業試験を実施した。

a. 薬品氷の製造及び試験法 Z-furan を 1000 倍溶液とし 80°C にて溶解後氷罐中の Z-furan 濃度が 1/50000 になる如く氷罐中に注加して稀釈し凍結する。

製氷後は砕氷として漁船に積載する。

試験船は第 5 東海丸 (Z-furan 氷使用) 及び第 6 東海丸 (普通氷使用) で、航海は 10 月 8 日～10 月 28 日、漁獲物の氷藏期間は 18 日間であった。

試料の抽出は両船の対称せる同位置の魚船中 (トロ箱 8 段積み) より最上段 (上段) のウバゴチ、マエソ、クログチ、上より 4 段目 (中段) のマエソ、クログチ、最下段 (下段) のキグチ、マエソ、シログチを夫々採取した。

b. 結果 Z-furan 単用の濃度 1/50000 薬品氷にて処理した漁獲物の保藏効果は Table 11 に示す如く Vol-base-N value はいづれの段に於ても中段のマエソを除きいづれの魚種についても明らかにその効果を認める事が出来る。尙本試料の細菌数測定は都合に依り実施出来なかった。

Table 11. Preservability of various fish treated with Z-furan containing ice.

| Fish hold   | Fish kind                                      | Common ice        |                  |                               | Z-Furan containing ice |                  |                               |
|-------------|------------------------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------------|------------------------|------------------|-------------------------------|
|             |                                                | Body length<br>cm | Body weight<br>g | NH <sub>3</sub> -N<br>mg/100g | Body length<br>cm      | Body weight<br>g | NH <sub>3</sub> -N<br>mg/100g |
| Upper part  | <i>Parabembras curtus</i><br>(ubagochi)        | 18.6              | 71.0             | 18.63                         | 17.2                   | 57.0             | 7.26                          |
|             | <i>Saurida argyrophanes</i><br>(maeso)         | 22.4              | 126.5            | 10.15                         | 22.0                   | 125.0            | 8.98                          |
|             | <i>Nibea nibe</i><br>(kuroguchi)               | 26.2              | 197.0            | 16.68                         | 25.0                   | 169.0            | 13.41                         |
| Middle part | <i>Saurida argyrophanes</i><br>(maeso)         | 22.0              | 112.0            | 10.59                         | 23.6                   | 133.0            | 16.85                         |
|             | <i>Nibea nibe</i><br>(kuroguchi)               | 21.0              | 130.5            | 29.43                         | 21.6                   | 91.5             | 17.79                         |
| Lower part  | <i>Pseudosciaena manchuria</i><br>(shiroguchi) | 25.2              | 146.5            | 103.78                        | 24.6                   | 136.0            | 32.76                         |
|             | <i>Saurida argyrophanes</i><br>(maeso)         | 19.6              | 109.0            | 18.68                         | 25.2                   | 155.0            | 12.25                         |
|             | <i>Nidea argentata</i><br>(shiroguchi)         | 21.3              | 129.0            | 23.89                         | 21.6                   | 146.0            | 11.08                         |

Note : Z-furan concentration : 1/50000

Ⅳ. 第 7 回操業試験<sup>12)</sup>

第1回の操業試験により Furaskin 単用の薬品氷処理はその保蔵効果を認め、又第6回の操業試験に於て Z-furan 単用の薬品氷処理はその保蔵効果の有効性を確認する事が出来た。

今回は筆者等の一人浜田が試験船に乗船する機会が得られたので薬品溶液浸漬処理に依る漁獲物の保蔵試験を実施した。

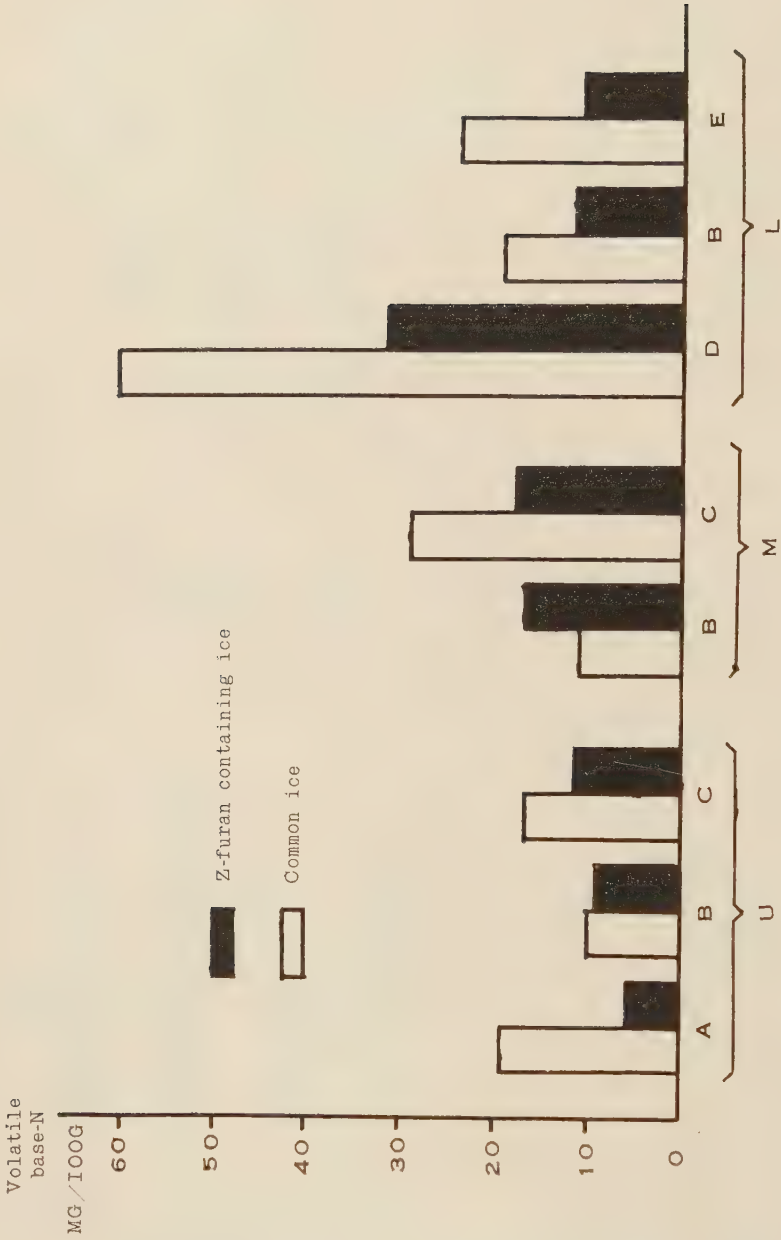
**a. 薬品溶液の製造及び試験法** 試験に使用した薬品は Furaskin, Aureomycin の2種で両者は夫々清浄なる海水にて濃度 1/30000 及び 1/50000 都合4区の薬品溶液を調整し船に積み込んだ。

試験船は長崎水産高等学校練習船長水丸(195トン)で航海は1956年6月11日～5月28日、操業は6月15日及び6月18日、漁獲法はトロールであつて漁獲物の処理は次の如く行つた。即ち漁獲物中体長、体重の殆んど等しきキグチ、ニベを選びキグチは5尾、ニベは4尾を採取し予め水産に用意した4区の薬品溶液5000cc中に夫々浸漬し浸漬時間を30分間とした。浸漬後各処理区は対照と同様に中型トッ箱

に詰めパーチメントで覆い更にその上に砕氷を堆しこれを魚箱中の最下段に置いた。本試験品としてはイトヨリ、カサガシラ、レンコダイ等所謂赤物と呼ばれる魚種が好適であるが6月15日の操業に於てこれら魚種は殆んど漁獲されなかったためキグチ、ニベを試験材料とした。又6月18日の操業に於ても好適の魚種は得られなかったのでタチウオを試験材料とし、その処理は前者キグチ、ニベと同様の方法にて実施した。

魚箱中に於ける保蔵期間はキグチ、ニベは共に13日間、タチウオは10日間であつて船の帰港後更にキグチ、ニベは1日間、タチウオは5日間冷蔵庫(2～4℃)に保存後分析を行つた。尚冷蔵庫保存中に於て薬品溶液浸漬処理のものはいづれも掛氷の溶融は対照に比して遅い事が見出された。

**b. 結果** 官能検査の結果に於ては Table 12 及び13に示す如く Aureomycin 1/30000 溶液の浸漬処理区は最も良く Furaskin 1/30000 溶液浸漬処理区是に次ぎ更に Furaskin 1/50000 溶液浸漬処理区 Aureomycin 1/50000 溶液浸漬処理区是に次ぐがその判定順位は極めて接近して居る。しかし



A : *Parabrambrus ciu ius* (ulagochi)  
B : *Sarrita argyrophanes* (maeso)  
C : *Nibea nibe* (kuroguchi)  
D : *Pseudosciaena manchovica* (kiguchi)  
E : *Nibea argentata* (shiroguchi)

U : Upper part  
M : Middle part  
L : Lower part

Fig 17. Comparison of volatile base- N amounts in the muscular tissues of various fish preserved at three parts in fish hold.

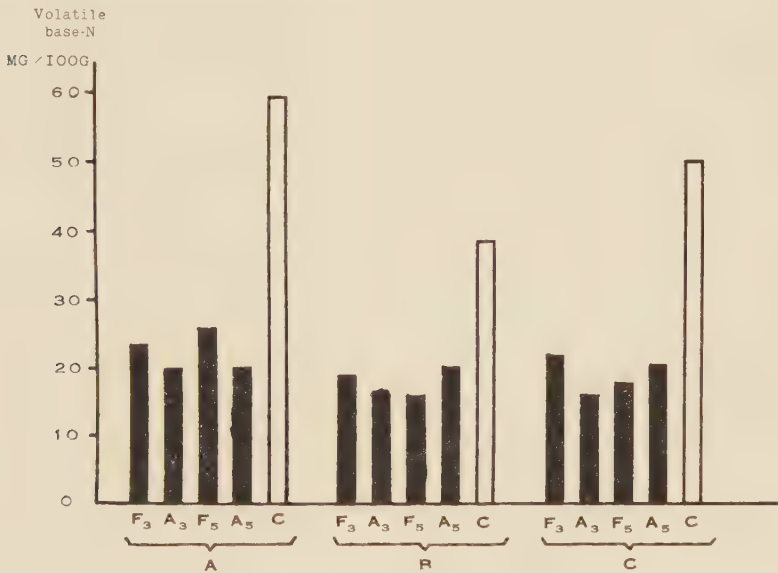
Z-furan concentration : 1/50000

ながら無処理の対照と比較すれば明らかに薬品溶液浸漬処理の効果は認められる。一方 Fig. 18 に示す如く Vol-base-N value より見た4区に於ける効力の比較は3魚種の総合結果に於て Aureomycin 1/30000 溶液浸漬処理区は最高の有効性を示し他

の3処理区は大同小異の効果が認められる。尚薬品処理区は分析図中に示す如く Volatile base-N は対照区の 1/2 以下の値を示しその有効性は明らかに確認出来るよう。

Table 12. Sensuous judgement of the qualities of vairous fish immersed in furaskin and aureomysin solution.

| Fish kind                                       | Quality     | Furaskin<br>sol<br>1/30000 | Aureomysin<br>sol<br>1/30000 | Furaskin<br>sol<br>1/50000 | Aureomysin<br>sol<br>1/50000 | Control |
|-------------------------------------------------|-------------|----------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------|
|                                                 |             |                            |                              |                            |                              |         |
| <i>Pseudosciaena<br/>manchuria</i><br>(kiguchi) | Body colour | ++                         | ++                           | ++                         | ++                           | +++     |
|                                                 | Eye balls   | ++                         | ++                           | ++                         | ++                           | +++     |
|                                                 | Gills       | ++                         | ++                           | ++                         | ++                           | +++     |
|                                                 | Neto        | +                          | +                            | +                          | +                            | ++      |
| <i>Nibea<br/>imbricata</i><br>(honnibe)         | Body colour | ++                         | +                            | ++                         | ++                           | +++     |
|                                                 | Eye balls   | +                          | +                            | ++                         | ++                           | +++     |
|                                                 | Gills       | +                          | +                            | ++                         | ++                           | +++     |
|                                                 | Neto        | +                          | +                            | +                          | +                            | ++      |
| <i>Trichiurus<br/>japonicus</i><br>(tachiuo)    | Body colour | +                          | +                            | ++                         | ++                           | +++     |
|                                                 | Eye balls   | +                          | +                            | ++                         | ++                           | +++     |
|                                                 | Gills       | ++                         | ++                           | ++                         | ++                           | +++     |
|                                                 | Neto        | -                          | -                            | +                          | +                            | ++      |



F<sub>3</sub>: Furaskin concentration.  
1/30000  
A<sub>3</sub>: Aureomysin concentration.  
1/30000  
F<sub>5</sub>: Furaskin concentration.  
1/50000  
A<sub>5</sub>: Aureomysin concentration.  
1/50000  
C : Control

A: *Pseudosciaena manchuria* (kiguchi)  
B: *Nibea imbricata* (honnibe)  
C: *Trichiurus japonicus* (tachiuo)  
Time of immersion : 30 mins

Fig. 18. Comparison of volatile base-N amounts in muscular tissues of various fish immersed in furaskin and aureomysin solutions.  
Refrigeration in fish hold after immersed into furaskin or anreomysin solution.



Table 13. Preservability of various fish immersed in furaskin and aureomysin solutions.

| Fish kind                                   | Sample No. | Furaskin sol 1/30000 |       |                        | Aureomysin sol 1/30000 |       |                        | Furaskin sol 1/50000 |       |                        | Aureomysin sol 1/50000 |       |                        | Control |       |                        |
|---------------------------------------------|------------|----------------------|-------|------------------------|------------------------|-------|------------------------|----------------------|-------|------------------------|------------------------|-------|------------------------|---------|-------|------------------------|
|                                             |            | B.L cm               | B.W g | NH <sub>3</sub> -N mg% | B.L cm                 | B.W g | NH <sub>3</sub> -N mg% | B.L cm               | B.W g | NH <sub>3</sub> -N mg% | B.L cm                 | B.W g | NH <sub>3</sub> -N mg% | B.L cm  | B.W g | NH <sub>3</sub> -N mg% |
| <i>Pseudosciaena manchuria</i><br>(kiguchi) | 1          | 30.0                 | 207.0 | 23.93                  | 28.8                   | 180.2 | 21.51                  | 29.6                 | 236.0 | 22.90                  | 27.2                   | 169.0 | 22.78                  | 26.0    | 162.5 | 63.46                  |
|                                             | 2          | 30.0                 | 229.0 | 19.09                  | 30.8                   | 231.5 | 19.89                  | 30.8                 | 231.0 | 21.63                  | 28.8                   | 195.5 | 19.89                  | 28.2    | 198.5 | 49.49                  |
|                                             | 3          | 30.4                 | 267.0 | 27.05                  | 31.0                   | 244.5 | 22.78                  | 27.0                 | 155.5 | 31.44                  | 29.0                   | 192.0 | 19.89                  | 30.0    | 233.5 | 56.00                  |
|                                             | 4          | 25.6                 | 142.0 | 25.03                  | 25.4                   | 156.5 | 19.87                  | 27.6                 | 170.0 | 28.78                  | 26.8                   | 135.5 | 21.05                  | 30.0    | 227.5 | 51.91                  |
|                                             | 5          | 29.0                 | 211.5 | 22.49                  | 32.4                   | 335.0 | 16.43                  | 30.6                 | 27.5  | 26.71                  | 30.4                   | 231.5 | 19.32                  | 25.0    | 151.0 | 74.89                  |
| Average                                     |            | 23.52                |       |                        | 20.10                  |       |                        | 26.29                |       |                        | 20.59                  |       |                        | 59.94   |       |                        |
| <i>Nibea imbricata</i><br>(honnibe)         | 1          | 31.0                 | 249.5 | 20.99                  | 34.0                   | 294.5 | 15.56                  | 30.0                 | 190.0 | 16.89                  | 31.8                   | 261.0 | 17.41                  | 30.8    | 248.5 | 43.25                  |
|                                             | 2          | 31.0                 | 233.0 | 16.31                  | 31.2                   | 251.0 | 17.01                  | 31.0                 | 225.0 | 17.01                  | 31.8                   | 251.5 | 20.59                  | 29.4    | 208.5 | 41.25                  |
|                                             | 3          | 30.2                 | 214.0 | 20.36                  | 32.0                   | 256.5 | 19.37                  | 39.2                 | 180.5 | 17.24                  | 28.0                   | 162.5 | 27.40                  | 32.4    | 282.0 | 38.68                  |
|                                             | 4          | 29.0                 | 196.0 | 18.91                  | 31.4                   | 227.5 | 18.81                  | 30.6                 | 251.0 | 14.12                  | 33.4                   | 315.0 | 17.10                  | 31.6    | 262.5 | 32.69                  |
| Average                                     |            | 19.14                |       |                        | 17.69                  |       |                        | 16.32                |       |                        | 20.59                  |       |                        | 38.97   |       |                        |
| <i>Trichiurus japonicus</i><br>(tachiuo)    | 1          | 80~                  |       | 23.93                  | 80~                    | 500~  | 12.10                  | 80~                  | 500~  | 16.43                  | 80~                    | 500~  | 22.72                  | 80~     | 500~  | 43.91                  |
|                                             | 2          | 100                  | 500~  | 25.55                  | 100                    | 650   | 21.05                  | 100                  | 650   | 15.25                  | 100                    | 650   | 14.58                  | 100     | 650   | 31.15                  |
|                                             | 3          |                      |       | 16.43                  |                        |       | 13.54                  |                      |       | 18.16                  |                        |       | 21.57                  |         |       | 49.34                  |
|                                             | 4          |                      |       | 20.18                  |                        |       | 17.12                  |                      |       | 21.51                  |                        |       | 21.22                  |         |       | 74.43                  |
| Average                                     |            | 21.52                |       |                        | 15.95                  |       |                        | 17.84                |       |                        | 20.02                  |       |                        | 49.71   |       |                        |

B.L : Body length, B.W : Body weight.

## 結

魚貝肉の鮮度を保持するには出来るだけ低温に保つことによって自己消化作用を遅くすると共に一方に於ては外部から鰓その他の器官を経て侵入する細菌の生育を未然に妨ぐようにすれば良いことは明かであるから、船上に於て漁獲物を早期に防腐剤処理を行い氷藏すれば理想的である。しかし乍ら試験のために便乗した浜田の体験からして実際操業の場合船上に於て薬品による浸漬その他の処理を行うことは甚だ困難であることを痛感したので嘗て野口等<sup>13, 14, 15)</sup>が試みた塩酸氷に着眼し予め薬品の入った氷を製造しておいて試験的に使用して見たことは一応成功を見たようである。但し所謂薬品氷なるものは概ね不均一に出来るものであるから、均一化しようと試みた色々の分散剤を附加する方法はその分散剤自身の逆効果的作用のため失敗であることを認めた。従つて実際問題としては砕氷として使用するものであるから薬品氷の不均一性と云ふことにはそれほどこだわる必要はないと考える。或はもっと簡単に考

## 語

えて魚船に入れる場合薬品溶液を魚体に噴霧してから砕氷をよく混じてやることによりかなり有効に作用するものと考えられる。

尙以上記したような薬品氷或は薬品液浸漬処理を行った場合外観的にも俗に云う氷焼けと称する魚体の黄褐色変化が防止され、特にZフランを使用した場合特に顕著であつたが此の原因については単に細菌の生育抑制効果に基づくものが或はそれ以外の油焼けのような酸化を防止することによるものか現在のところ尙不明であり此の点は今後更に研究を要すると思う。

Aureomycinを魚類或はその他の食品の鮮度保持剤として添加する事は病原菌等の抵抗性の増大或は抗生物質の治療薬としての効力の保持上等から見てその使用を禁止されて居り実際に応用する事は出来ないが、本試験は基礎研究の一環として使用したものである。

## 要

## 約

Furaskin, Z-furan の薬品氷或は Furaskin, Aureomycin溶液の浸漬処理による底曳網漁獲物の船内に於ける鮮度保持試験を実施した。

1. 数次に亘る試験操業の結果、Z-furan, Furaskin の単用薬品氷処理は鮮度低下を遅延せしめる事が出来る。

2. 船内にて薬品氷保藏処理した漁獲物を遠隔地に陸上輸送したとき、輸送中にトロ箱上の氷が溶けて終つても尙無処理のものに較べて24時間程度腐敗を延長せしめる事が出来る。

3. Z-furan, Aureomycin の薬品溶液に浸漬処理後氷藏せる漁獲物は無処理のものに比し鮮度低

下を甚だしく遅延せしめる事が出来特に Aureomycin 1/30000 は薬品溶液処理区中最も秀れている。

4. 薬品氷及び薬品溶液に浸漬後トロ箱上に掛氷した氷は共に普通氷に比し氷の溶融速度が遅い。

5. 薬品氷は汚染度(氷焼けと云う)が極めて低い。

終りに保藏処理魚体の大阪輸送後試験品の分析を依頼した大阪大学工学部醸酵工学科照井研究室並びに薬品氷の製造に特別な協力を頂いた大洋漁業株式会社長崎支社戸町製氷工場、並びに試験船の出漁に尽力下さった同社漁業部に深謝する。

## 文

## 献

1) 富山哲夫他2名; 日水会誌, 21, 4 及び8 (1955)

2) 厚生省編; 食品衛生検査指針, 協同医書出版社, 東京, (1951)

3), 4), 5), 山田紀作, 篠山茂行, 江平重男; 日本水産学会にて発表, Nov. 1956.

7), 8), 9), 篠山茂行, 浜田七郎; 日本水産学会にて発表, Nov. 1954.

10) 南江堂; 化学の領域, 7, 11, (1953)

11) 篠山茂行, 浜田七郎; 日本水産学会にて発表, Nov. 1954.

12) 篠山茂行, 浜田七郎; 日本水産学会にて発表, Sep. 1956.

13), 14), 15), 野口榮三郎, 尾藤方道; 日水会誌, 14, 6, (1949)及び15, 2及び3, (1949)



# 油 焼 に 関 す る 研 究

メチルアルコール，ベンゾール混合溶液に溶出せらるる  
呈色物質の濃度による油焼の測定方法について

増 田 興

Studies on the Discoloration of Oily Fishes

On the Method of Measuring the Discoloration of Oily Fishes through  
Examination of Differences in the Optical Density of the Dissoluble  
Coloring Matter in the Mixed Solution of Methylalcohol and Benzol

by

Shigeshi MASUDA





## Résumé

I studied the extent of the discoloration of oily fishes such as dried sardines and have devised the following simple method of measuring it and examined closely to what extent the method is applicable.

### Simple Method of Measurement

#### A. Chemical Reagent and Apparatus.

1. Mixed Solution of Methylalcohol and Benzol at azeotrope (B.P. 58.4 C Methylalcohol 39.4% weight)
2. Photoelectric Colorimeter
3. Test tube and cork
4. Centrifugal machine
5. Sieves

#### B. Method

Oiley fishes, such as sardines, dried after boiling are to be used as samples in this experiment, in which they are crushed and passed through a sieve of more than forty meshes.

Into the test tube of 1.5 cm in breadth and 15 cm in length are thrown the samples which exactly weigh 0.5 grams, to which is added 10cc of methylalcohol-benzol azeotropic solution.

The test tube, after being corked closely, is to be shaken well. The samples which adhered to the test tube may be dropped into the solution by gentle shaking of the test tube to be kept, as it is, in the room for three hours.

The upper layer of coloring methylalcohol-benzol azeotropic solution is separated by the centrifugal machine to be turned into a clear solution, which, after being poured into a test tube of 10mm in breadth, is measured by the photoelectric colorimeter with S Filter 43. Using the distilled water as a standard solution, the optical density is calculated on measuring the transmittance of the solution.

## 目

### I 緒 言

#### II 簡易測定方法

#### III 実験結果及び考察

- 1 溶剤の透光度について
- 2 溶剤の呈色物質の溶出量
- 3 エチルアルコール又はメチルアルコールとベンゾール混合溶液の呈色物質の溶出量
- 4 鰯油をメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液で稀釈したときの色調の変化
- 5 酸化酸のメチルアルコール、ベンゾール混

## 次

### 合溶液の色調の変化

- 6 酸化酸量とメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液の色調との関係
- 7 水分の増減による色調の変化
- 8 含油量の多少による色調の変化
- 9 加熱促進による油焼の色調の変化
- 10 呈色物質のメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液の褐色度
- 11 標準色素溶液の調製について

## IV 総 括

## I 緒

## 言

水産乾製品例えば煮干等の如き製品は貯藏した場合多少の差はあれども、外見及び香味等に好ましからざる変化を与え所謂一般に油焼と称せられている外観状態を呈し、品質を悪化し商品価値を低下する。この状態は現今主として肉眼的検査、或は食味等

を検査して之等製品の油焼の程度を判定しおる現況であるが、之等製品中の油脂の過酸化物質酸素等を測定し比較した諸先輩の研究成績も亦発表せられている。東等<sup>2</sup>は乾製品の油焼に於ける脂質の変化について研究し、油焼程度を表現する手段として過酸

化物価を定量する方法は適当でないと言っている。又野中<sup>5</sup>は油脂の油焼によって赤褐色を呈する本体は酸化酸であって、この酸化酸を測定し油脂の油焼の程度を判定する方法を提唱している。安藤<sup>7</sup>は煮干鰯の油焼程度と酸化酸含有量について研究し酸化酸含有量は例外もあるけれど人体五感検査の結果とよく一致していると云う。又敦賀等<sup>3</sup>は煮干鰯の油焼の原因並に其機構に関する研究に於てベンゾール抽出溶液の色調の濃度を比較して油焼の程度を測定している。水産乾製品等の油焼の程度を過酸化物質酸素、酸化酸含有量で測定するとき煮干鰯等の如き

漁期、製造方法等によって水分、油脂等の含有量一定せざる場合多き製品は之等の含有量未知なるときは其含有量を測定したる後、油焼の程度を測定するので比較的長時間を要すること、測定処理中油脂の変質等を起す恐れあるため、油脂の含有量を測定せず比較的簡易に乾製品等の油焼の程度を測定し得る、一方法として溶剤に溶出せらるる乾製品等の呈色物質の色調の濃度を比較測定し油焼の程度を判定する方法につき研究し満足すべき成績を得たので報告する。

## II 簡易測定方法

### 試薬及び装置

1. メチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液 (B. P. 58.4°C メチルアルコール 39.4 重量%)
2. 光電管比色計
3. 試験管及びコルク栓
4. 遠心分離器
5. 篩

### 方 法

試料例へば煮干等の如き乾製品は粉碎し 40 メッシュ以上の篩を通過せしめた粉末を調製して試料とする。試料 0.5g. を精秤して直径 1.5cm 長さ 15cm の試験管に投入し、メチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液 10cc を添加し、密栓後良く振盪し

試験管壁に附着した試料は静かに試験管を動揺して溶剤中に落し室内に 3 時間以上静置する。

上層部の着色したメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液を遠心分離して透明な着色溶液を調製し厚さ 10mm の液槽に注入して光電管比色計を用い、S フィルター 43 を使用して蒸留水を標準溶液とし透光度を測定し濃度を算出する。試料の含水量多き場合は着色溶液がメチルアルコールとベンゾールを主とする二つの層に分離して測定を不可能ならしむると共に呈色物質の溶出量を減少するため、かかる場合には試料に脱水硫酸マグネシウム ( $\text{Mg SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) を含水量に応じて 2 割以内添加して良く攪り合せた試料を調製して採取する。本測定方法で測定した透光度が 75 以上 (濃度 0.125 以下) の煮干は殆んど油焼を認められない。

## III 実験結果及び考察

本簡易油焼測定方法の可否並びに使用限界等を吟味するため主要な事項と思考せらるる、二、三の条件につき実験し次の如き結果を得た。色調の測定は島津製光電管比色計、AKA 3 型 S フィルター 43、液槽の厚さ 10mm のものを用い標準溶液は蒸留水を用いた。

### 1 溶剤の透光度について

煮干鰯等の油焼によって生成せられた、呈色物質を溶出する溶剤は標準溶液の蒸留水と、同一透光度を有することが望ましいので先づ適当な溶剤と考えられる、溶剤の二、三につき其透光度を測定し、そ

の成績を Table 1. に示した。

即ち呈色物質の溶出用溶剤として、エトシクリン<sup>8</sup>以外は標準溶液の蒸留水と、各フィルターを透過する光線に於て、同一透光度を有し、呈色物質の溶剤として適当と認めた、溶剤が同一透光度を示さざるときは、測定の部度常に溶剤による透光度の補正を必要とし実験値の算出に煩瑣な手数を要し簡易方法としては不適当な溶剤と考えられる。四塩化炭素、クロロホルム、二硫化炭素等も亦溶剤として適当と考えられるも試料に対して一般に比重高きため、試料の一部が溶剤の上層部に浮上し、遠心分離を困難ならしめ濾過を必要とするため測定方法を煩瑣にし且

Table 1. Transmittance of various solvents

\* Azeotropic solution

| S Filter No.<br>Solvent                 | Transmittance |     |     |     |     |
|-----------------------------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|
|                                         | 43            | 47  | 50  | 53  | 57  |
| C-H <sub>3</sub>                        | 100           | 99  | 100 | 100 | 99  |
| C <sub>10</sub> H <sub>12</sub>         | 97            | 97  | 99  | 99  | 98  |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO      | 100           | 100 | 100 | 100 | 100 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH        | 100           | 100 | 100 | 100 | 101 |
| CH <sub>3</sub> OH                      | 100           | 100 | 100 | 100 | 100 |
| C-H <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> OH * | 100           | 100 | 100 | 100 | 100 |

つ不正確となる恐れ等、不適当と認め之等比重高き溶剤については実施しなかった。

又標準溶液として重クロム酸加里等の如き着色溶液を使用するときは透光度の変化の範囲を縮小せしむるため、簡易に再製し得られ且つ透光度の変化の範囲の広き蒸留水を標準溶液として使用するのが適当と思考する。

## 2 溶剤の呈色物質の溶出量

本測定方法の溶剤は煮干鰯等の油焼現象によつて生成せられたと思考せらるる呈色物質を完全に溶出することが必須条件なるも現在に於ける実験範囲内に於ては、かかる性状の溶剤で且つ本法に適用し得る溶剤、未発見のため比較的最もよく呈色物質を溶出する溶剤が望ましいので前述せる二、三の溶剤について煮干鰯粉末(40メッシュの篩を通過せしめたもの)を試料として試験管に各々0.5g.づつ採取し各種溶剤を10ccづつ添加し密栓後、良く振盪し試験管壁に附着せる試料は静かに試験管を動揺し溶液中に落し、3時間以上室内に静置して上層部の溶液を遠心分離して透明な着色溶液を厚さ10mmの液柱に注入し、Sフィルター43を使用し蒸留水を標準溶液として光電管比色計で透光度を測定し濃度を算出してTable 2.に示した。

本試料の組成分は次の様であつた。

- A 試料 揮発分 12.23%粗蛋白 71.57%粗脂肪 4.59%粗灰分 11.61%食塩 0.19%
- B 試料 揮発分 12.02%粗蛋白 68.10%粗脂肪 9.01%粗灰分 10.87%食塩 0.19%

Table 2. の成績によつて各種の溶剤に溶出せられた。呈色物質の濃度を比較するときは粗脂肪量の少き煮干鰯粉末に於てはメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液が呈色物質の色調の濃度が最も高く、エチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液、エチルアルコール、クロロホルム混合溶液(1:1)、メチルアルコール、ベンゾール、エーテル、エチルアルコール、アセトンの順位にして粗脂肪量多き煮干鰯粉末に於ても、略同様にメチルアルコールベンゾール定沸点混合溶液、エチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液、エチルアルコール、クロロホルム混合溶液、ベンゾール、エーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトンの順位にして共にメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液の呈色物質の色調の濃度が高く最もよく呈色物質を溶出せらるることを認めた。赤褐色の呈色物質の溶出量が多量で濃度が高き場合程、色調の濃淡の巾が広くなり本測定法に於ては其精度を高くする等重要であると思ふ。野中<sup>5</sup>は魚油が変色を起したときの呈色物質の本体、少くとも其主体をなすものは赤褐色の酸化酸であつて油脂は自動酸化によつて先づ無色の酸化酸前駆体を生じ此の前駆体はそれ自身徐々に或は塩基性物質の作用によつて着色した酸化酸に急速に変化すると仮定している。此酸化酸生成の過程は乾製品中の油脂の場合もほぼ同様な変化をなすものと考えられる。此酸化酸はベンゾールに難溶性なるもメチルアルコール、又はエチルアルコールにはよく溶解するためメチルアルコール又はエチルアルコールとベンゾールの混合溶液がよく

Table 2. Dissoluble quantity of coloring matter in various solvents  
Samples A and B show different discolorations of oily fishes.

|                                                                       |                               | Transmittance and Optical density |         |        |         |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|---------|--------|---------|
| Solvent                                                               | Kind of sample                | A                                 |         | B      |         |
|                                                                       | S Filter No.                  | 43                                |         | 43     |         |
|                                                                       | No. Standard H <sub>2</sub> O | 100% T                            | - Log T | 100% T | - Log T |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                         | 1                             | 80                                |         | 53     |         |
|                                                                       | 2                             | 79                                |         | 53     |         |
|                                                                       | 3                             | 79                                |         | 53     |         |
|                                                                       | Average                       | 79                                | 0.102   | 53     | 0.276   |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ,<br>CH <sub>3</sub> OH *               | 1                             | 54                                |         | 37     |         |
|                                                                       | 2                             | 54                                |         | 36     |         |
|                                                                       | 3                             | 55                                |         | 36     |         |
|                                                                       | Average                       | 54                                | 0.268   | 36     | 0.444   |
| CH <sub>3</sub> OH                                                    | 1                             | 74                                |         | 71     |         |
|                                                                       | 2                             | 74                                |         | 71     |         |
|                                                                       | 3                             | 74                                |         | 71     |         |
|                                                                       | Average                       | 74                                | 0.131   | 71     | 0.149   |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH                                      | 1                             | 86                                |         | 81     |         |
|                                                                       | 2                             | 86                                |         | 80     |         |
|                                                                       | 3                             | 86                                |         | 80     |         |
|                                                                       | Average                       | 86                                | 0.065   | 80     | 0.097   |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ,<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH * | 1                             | 60                                |         | 36     |         |
|                                                                       | 2                             | 60                                |         | 38     |         |
|                                                                       | 3                             | 60                                |         | 37     |         |
|                                                                       | Average                       | 60                                | 0.222   | 37     | 0.432   |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO                                    | 1                             | 92                                |         | 85     |         |
|                                                                       | 2                             | 91                                |         | 85     |         |
|                                                                       | 3                             | 91                                |         | 85     |         |
|                                                                       | Average                       | 91                                | 0.041   | 85     | 0.071   |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O                       | 1                             | 80                                |         | 54     |         |
|                                                                       | 2                             | 79                                |         | 55     |         |
|                                                                       | 3                             | 79                                |         | 54     |         |
|                                                                       | Average                       | 79                                | 0.102   | 54     | 0.268   |
| CHCl <sub>3</sub> ,<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH<br>(1:1)      | 1                             | 59                                |         | 39     |         |
|                                                                       | 2                             | 60                                |         | 39     |         |
|                                                                       | 3                             | 60                                |         | 39     |         |
|                                                                       | Average                       | 60                                | 0.222   | 39     | 0.409   |

\* Azeotropic solution

呈色物質を溶出したものと思考する。

又メチルアルコール或はエチルアルコールとベンゾールの混合溶液がベンゾールのみの場合よりも赤褐色の呈色物質を溶出するのは内臓、鰓、餌料等に含有せらるる油焼によって生成せられたと考えられざる呈色物質が溶出せられて其色調の濃度を増加せしむることも考えられるので、小羽鰻の内臓、頭等を除去したものと然らざるものの塩乾品を試製し

て Table 2, と同一方法で測定し其成績を Table 2 A. に示した。

本成績に見る如く頭部、内臓を除去した場合もベンゾールに溶出せらるる呈色物質の濃度よりもメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せらるる呈色物質の濃度が高く且つベンゾールのみよりもメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液の場合、内臓、餌料等の呈色物質をも多量に溶出す



Table 2 A. Comparison of the optical density of coloring matter determined before or after removing the head, the intestines of the salted and dried fish

Sample A shows the salted and dried sardine with the head and the intestines removed.

Sample B shows the salted and dried sardine with the head and the intestines before being removed.

\*Azeotropic solution

| Solvent                                                            |  | Kind of sample |     | Optical density |       |
|--------------------------------------------------------------------|--|----------------|-----|-----------------|-------|
|                                                                    |  | S Filter No.   | No. | A               | B     |
|                                                                    |  |                |     | 43              | 43    |
| C <sub>3</sub> H <sub>3</sub>                                      |  | 1              |     | 0.222           | 0.432 |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , CH <sub>3</sub> OH *               |  | 2              |     | 0.292           | 0.537 |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH * |  | 3              |     | 0.259           | 0.468 |
| CH <sub>3</sub> OH                                                 |  | 4              |     | 0.143           | 0.229 |

ることを認めた。

依ってメチルアルコール、ベンゾールの混合溶液が、油焼によって生成せられた赤褐色の呈色物質を多量に溶出することを認めて可ならん。

又之等内臓等に含有する、油焼によって生成せられた呈色物質以外の呈色物質の影響が甚しいとき或は油焼が内外部に於て差異甚しいと思考する場合は内臓其他を除去し、常に同一条件下で採取し得る部分を試料とし、比較するときは、このために起る誤

差を除去し得るものと思考する。

3 エチルアルコール又はメチルアルコールとベンゾール混合溶液の呈色物質の溶出量

Table 2. の成績によってベンゾール単独に煮干鰯等の呈色物質を溶出するよりも、エチルアルコール又はメチルアルコールとベンゾールとの混合溶液を溶剤として使用する場合に、呈色物質を多量に溶出することを認めたので、更にエチルアルコール又はメチルアルコールをベンゾールと如何なる割合に混合したとき煮干鰯等の呈色物質の溶出量が多きかを知らんと次の如き方法で試験した。

油焼程度の異った煮干鰯粉末に Table 3. Table 4. に示す如き割合にエチルアルコール 或はメチルアルコールとベンゾールを注加し Table 2. と同一方法で溶出せられた呈色物質の透光度を測定し濃度を算出して其成績を Table 3. Table 4. に示した。又 Table 3. と同一試料を 100°C 1時間加熱して油焼を促進せしめて Table 3. と同様に処理し其成績を Table 3 A. に示した。

試料の粗成分は次の様であつた。

| 試料区分 | 揮発分   | 粗蛋白   | 粗脂肪   | 粗灰分   | 食塩   |
|------|-------|-------|-------|-------|------|
|      | %     | %     | %     | %     | %    |
| A    | 14.82 | 65.89 | 9.15  | 10.14 | 0.50 |
| B    | 15.46 | 60.56 | 11.91 | 12.07 | 0.18 |
| C    | 14.21 | 64.83 | 12.29 | 8.67  | 0.20 |
| D    | 15.75 | 69.70 | 3.29  | 11.26 | 0.22 |
| E    | 13.54 | 66.14 | 9.81  | 10.51 | 0.49 |
| F    | 9.00  | 55.18 | 26.78 | 9.04  | 0.49 |

Table 3. Dissoluble quantity of coloring matter in the mixed solution of ethylalcohol and benzol

Samples A, B and C show different discolorations of oily fishes.

| Rate of mixture<br>C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |     | Kind of sample |     | Optical density |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|----------------|-----|-----------------|-------|-------|
|                                                                                   |     | S Filter No.   | No. | A               | B     | C     |
|                                                                                   |     |                |     | 43              | 43    | 43    |
| cc                                                                                | cc  |                |     |                 |       |       |
| 10.0                                                                              | —   | 1              |     | 0.116           | 0.229 | 0.347 |
| 9.0                                                                               | 1.0 | 2              |     | 0.149           | 0.276 | 0.398 |
| 8.0                                                                               | 2.0 | 3              |     | 0.161           | 0.292 | 0.420 |
| 7.0                                                                               | 3.0 | 4              |     | 0.161           | 0.292 | 0.398 |
| 6.0                                                                               | 4.0 | 5              |     | 0.161           | 0.301 | 0.409 |
| 4.0                                                                               | 6.0 | 6              |     | 0.131           | 0.244 | 0.366 |



Table 3 A. Dissoluble quantity of coloring matter in the mixed solution of ethylalcohol and benzol

Samples A, B and C show different discolorations of oily fishes heated at 100 C for an hour.

| Rate of mixture<br>C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |     | Kind of sample<br><div>S Filter<br/>No.</div> | Optical density |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|-----------------------------------------------|-----------------|-------|-------|
|                                                                                   |     |                                               | A               | B     | C     |
|                                                                                   |     |                                               | 43              | 43    | 43    |
| cc                                                                                | cc  | No.                                           |                 |       |       |
| 10.0                                                                              | —   | 1                                             | 0.149           | 0.347 | 0.523 |
| 9.0                                                                               | 1.0 | 2                                             | 0.215           | 0.398 | 0.568 |
| 8.0                                                                               | 2.0 | 3                                             | 0.215           | 0.420 | 0.638 |
| 7.0                                                                               | 3.0 | 4                                             | 0.222           | 0.444 | 0.619 |
| 6.0                                                                               | 4.0 | 5                                             | 0.215           | 0.420 | 0.568 |
| 4.0                                                                               | 6.0 | 6                                             | 0.174           | 0.377 | 0.568 |

Table 4. Dissoluble quantity of coloring matter in the mixed solution of methylalcohol and benzol

Samples D, E and F show different discolorations of oily fishes.

| Rate of mixture<br>C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ; CH <sub>3</sub> OH |      | Kind of sample | Optical density |       |       |
|-----------------------------------------------------------------------|------|----------------|-----------------|-------|-------|
|                                                                       |      |                | D               | E     | F     |
|                                                                       |      | No.            | S Filter<br>No. | 43    | 43    |
| cc                                                                    | cc   |                |                 |       |       |
| 10.0                                                                  | —    | 1              | 0.096           | 0.444 | 1.046 |
| 9.0                                                                   | 1.0  | 2              | 0.155           | 0.619 | 1.222 |
| 8.0                                                                   | 2.0  | 3              | 0.180           | 0.678 | 1.301 |
| 7.0                                                                   | 3.0  | 4              | 0.194           | 0.658 | 1.301 |
| 6.0                                                                   | 4.0  | 5              | 0.174           | 0.692 | 1.222 |
| 4.0                                                                   | 6.0  | 6              | 0.155           | 0.409 | 0.699 |
| 3.0                                                                   | 7.0  | 7              | 0.143           | 0.328 | 0.537 |
| 2.0                                                                   | 8.0  | 8              | 0.125           | 0.259 | 0.398 |
| 1.0                                                                   | 9.0  | 9              | 0.108           | 0.222 | 0.319 |
| —                                                                     | 10.0 | 10             | 0.097           | 0.180 | 0.276 |

Table 3. に示す如くエチルアルコールとベンゾールとの混合溶液の場合は煮干鰯の油焼の程度によって差異を生じ、油焼の程度少きものは呈色物質の濃度高き部分が溶剤の混合割合の範囲を増大するも大略 ベンゾールと エチルアルコールとの 容量比が 8 : 2乃至 6 : 4 の間にあつて試料を加熱し油焼を促進せしめた場合も Table 3 A. に示す如く略同様であつた。Table 4. に示す如くメチルアルコールとベンゾールの場合はエチルアルコールとベンゾールの場合と略同様の傾向にあるもベンゾールとメチルアルコールの容量比が8 : 2乃至 7 : 3の間で呈色物質の濃度が高かつた。

4 鰯油をメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液で稀釈したときの色調の変化

鰯油等の黄金色色調が呈色物質の色調の濃度に影響するときは本簡易油焼測定方法に於ては望ましくないから、其影響につき黄金色透明な鰯油をメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液でTable 5. に示す様な倍数に稀釈し其透光度を測定し濃度を算出して其成績を Table 5. に示した。

本成績に見る如く 80 倍に稀釈したとき透光度で 1% (濃度 - Log T 0.004) の差を認めた。

即ち鰯油 1.2%以下の溶液に於ては鰯油の色調は

Table 5. Change in color caused by dilution of sardine oil with methylalcohol-benzol azeotrope

| Rate of dilution | Optical density |       |
|------------------|-----------------|-------|
|                  | S Filter No.    | 43    |
| 20               |                 | 0.022 |
| 40               |                 | 0.009 |
| 80               |                 | 0.004 |
| 160              |                 | 0     |

正確には考慮を要するも本簡易測定方法に於ては殆んど影響しないものと思ふ。例へば前記簡易油質測定方法に於て試料0.5g.を精秤し採取するとき仮に試料の油脂含有量20%として0.1g.の油脂が10ccの溶剤に溶解し透光度で1%内外の差異を生ずるのみにして試料中の含有脂肪の色調は殆んど影響しないものと思ふ。

##### 5 酸化酸のメチルアルコール、ベンゾール混合溶液の色調の変化

油脂が油焼したときに酸化酸が増加すると同様に煮干鰯等が油焼したときも酸化酸を増加するので此酸化酸をベンゾール、メチルアルコール定沸点混合

溶液で稀釈したとき其濃度が直線的に変化することが本簡易測定方法に於ては望ましいのでかかる性状を酸化酸が有するやにつき酸化酸の一定濃度の溶液を調製しベンゾール、メチルアルコール定沸点混合溶液で Table 6. に示す様な割合に稀釈し Table 2. と同一方法で其透光度を測定し濃度を算出して Table 6. Fig. 1. に示した。

Table 6. Change in color caused by dilution of oxidized acid with methylalcohol-benzol azeotrope

| Rate of mixture | Oxidized acid solution | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , CH <sub>3</sub> OH Azeotrope | Optical density |       |
|-----------------|------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------------|-------|
|                 |                        |                                                              | S Filter No.    | 43    |
| cc              | cc                     |                                                              |                 |       |
| 1.0             | 9.0                    |                                                              | 1               | 0.022 |
| 2.0             | 8.0                    |                                                              | 2               | 0.055 |
| 3.0             | 7.0                    |                                                              | 3               | 0.076 |
| 4.0             | 6.0                    |                                                              | 4               | 0.102 |
| 5.0             | 5.0                    |                                                              | 5               | 0.125 |
| 6.0             | 4.0                    |                                                              | 6               | 0.155 |
| 7.0             | 3.0                    |                                                              | 7               | 0.180 |
| 8.0             | 2.0                    |                                                              | 8               | 0.207 |
| 9.0             | 1.0                    |                                                              | 9               | 0.236 |

Fig. 1. Change in color caused by dilution of oxidized acid with methylalcohol-benzol azeotrope

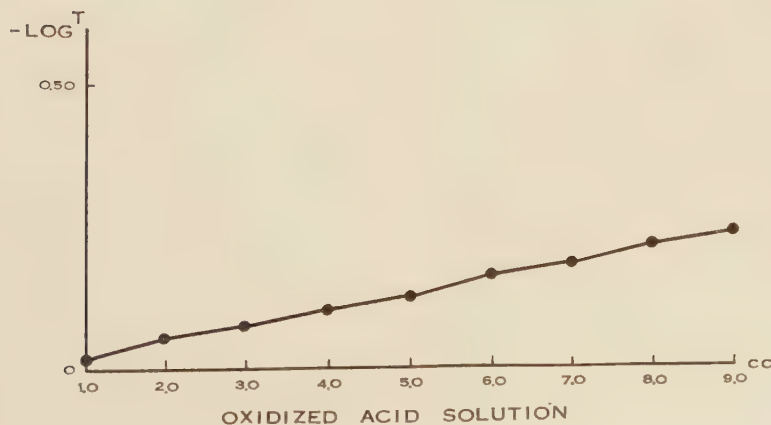


Table 6. Fig. 1. に見る如く酸化酸をベンゾール，メチルアルコール定沸点混合溶液で稀釈した溶液の色調の濃度は酸化酸量に比例して変化することを認めた。

6 酸化酸量とメチルアルコール，ベンゾール定沸点混合溶液の色調との関係

煮干鰯等が油焼によって赤褐色を呈するのは主として含有油脂の高度不飽和酸が油焼して酸化酸を生成し之がために煮干鰯等が赤褐色を呈するものと考えらるるによって煮干鰯等の油脂中の酸化酸量とメチルアルコール，ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せらるる呈色物質の色調の濃度との間に如何なる関係にあるかを知らんと油焼の程度の異った数種の煮干鰯粉末を試料とし酸化酸を定量すると共にメチルアルコール，ベンゾール定沸点混合溶液の色調の濃度をTable 2. と同一方法で測定して其成績をTable 7. Fig. 2. に示した。

酸化酸の定量は Fahrion の方法によって測定し試料に対する百分率で示した。

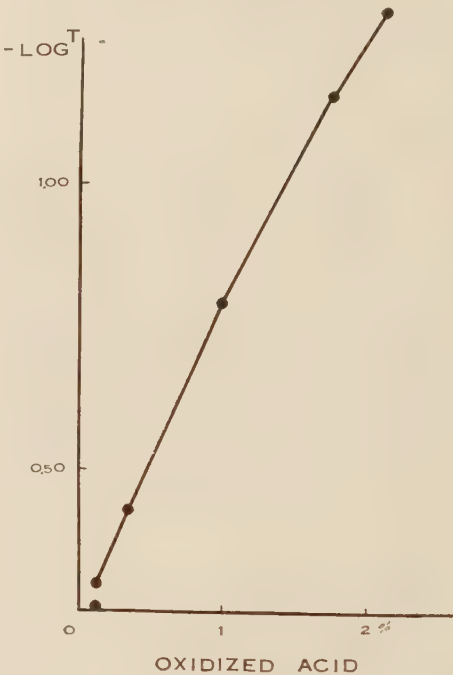
Table 7. The relation between the optical density of coloring matter in methylalcohol - benzol azeotrope and oxidized acid content in boild and dried fish

Samples A, B, C, D, E and F show different discolorations of oily fishes.

| Kind of sample | Oxidized acid (%) | Optical density |
|----------------|-------------------|-----------------|
| A              | 0.12              | 0.259           |
| B              | 0.13              | 0.301           |
| C              | 0.35              | 0.432           |
| D              | 0.99              | 0.796           |
| E              | 1.75              | 1.155           |
| F              | 2.11              | 1.301           |

Table 7. に示す如く本実験の範囲内に於ては略酸化酸量とメチルアルコール，ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せらるる呈色物質の色調の濃度に比例して増減することを認めた。

Fig. 2. The relation between the optical density of coloring matter in methylalcohol - benzol azeotrope and oxidized acid content in boiled and dried fish



7 水分の増減による色調の変化

煮干鰯等の水分は略一定なれども製造時期，原料の性質，製品の種類等によって時に水分に差異ある場合に遭遇するので，かかる水分量を異にする製品の場合に於ても溶剤に溶出せらるる呈色物質の色調によって比較測定し得るやにつき知らんと次の如き方法によって試みた。

煮干鰯粉末をエーテルで脱脂し，脱脂魚粉を調製し之れに真鰯内臓油（100倍稀釈溶液の色調の濃度 - Log T 0.036）を添加し，5%，10% 15% 含有の3種の試料を調製し，之等3種の試料に各々蒸留水を5%，10%，15% 添加し3種となし，合計9種の試料を調製し，各々 0.5g. づつ試験管にとり，Table 2. と同一方法で溶剤はエチルアルコール或はメチルアルコールとベンゾールを Table 8. 乃至 Table 13. に示す様な割合に混合して用い，其透光度を測定し，濃度を算出し其成績を Table 8. 乃至 Table 16. に示した。

Table 8. Change in color by the addition and reduction of moisture

The case in which sardene oil is added to the samples by 5%.

\*Azeotropic solution

| Rate of mixture |            | Optical density |       |       |       |
|-----------------|------------|-----------------|-------|-------|-------|
|                 |            | Water added     | 5%    | 10%   | 15%   |
|                 |            | S Filter        |       |       |       |
| $C_6H_6$        | $C_2H_5OH$ | No. No.         | 43    | 43    | 43    |
| cc              | cc         |                 |       |       |       |
| 10.0            | —          | 1               | 0.018 | 0.022 | 0.022 |
| 9.0             | 1.0        | 2               | 0.102 | 0.081 | 0.081 |
| 8.5             | 1.5        | 3               | 0.108 | 0.102 | 0.097 |
| 7.9             | 2.1        | 4               | 0.125 | 0.119 | 0.113 |
| 6.8             | 3.2        | 5               | 0.131 | 0.131 | 0.131 |
| 5.4             | 4.6        | 6               | 0.125 | 0.125 | 0.131 |
| 3.2             | 6.8        | 7               | 0.102 | 0.113 | 0.108 |
|                 | *          | 8               | 0.108 | 0.119 | 0.113 |

Table 9. Change in color by the addition and reduction of moisture

The case in which sardine oil is added to the samples by 10%.

\*Azeotropic solution

| Rate of mixture |            | Optical density |       |       |       |
|-----------------|------------|-----------------|-------|-------|-------|
|                 |            | Water added     | 5%    | 10%   | 15%   |
|                 |            | S Filter        |       |       |       |
| $C_6H_6$        | $C_2H_5OH$ | No. No.         | 43    | 43    | 43    |
| cc              | cc         |                 |       |       |       |
| 10.0            | —          | 1               | 0.027 | 0.027 | 0.022 |
| 9.0             | 1.0        | 2               | 0.097 | 0.096 | 0.086 |
| 8.5             | 1.5        | 3               | 0.119 | 0.108 | 0.102 |
| 7.9             | 2.1        | 4               | 0.131 | 0.131 | 0.119 |
| 6.8             | 3.2        | 5               | 0.155 | 0.137 | 0.131 |
| 5.4             | 4.6        | 6               | 0.149 | 0.131 | 0.131 |
| 3.2             | 6.8        | 7               | 0.119 | 0.119 | 0.113 |
|                 | *          | 8               | 0.125 | 0.131 | 0.125 |

Table 10. Change in color by the addition and reduction of moisture

The case in which sardine oil is added to the samples by 15%.

\*Azeotropic solution

| Rate of mixture |            | Optical density |       |       |       |
|-----------------|------------|-----------------|-------|-------|-------|
|                 |            | Water added     | 5%    | 10%   | 15%   |
|                 |            | S Filter        |       |       |       |
| $C_6H_6$        | $C_2H_5OH$ | No. No.         | 43    | 43    | 43    |
| cc              | cc         |                 |       |       |       |
| 10.0            | —          | 1               | 0.051 | 0.041 | 0.041 |
| 9.0             | 1.0        | 2               | 0.155 | 0.102 | 0.102 |
| 8.5             | 1.5        | 3               | 0.194 | 0.113 | 0.108 |
| 7.9             | 2.1        | 4               | 0.194 | 0.125 | 0.131 |
| 6.8             | 3.2        | 5               | 0.194 | 0.143 | 0.149 |
| 5.4             | 4.6        | 6               | 0.180 | 0.143 | 0.149 |
| 3.2             | 6.8        | 7               | 0.131 | 0.125 | 0.131 |
|                 | *          | 8               | 0.155 | 0.125 | 0.125 |

Table 11. Change in color by the addition and reduction of moisture

The case in which sardine oil is added to the samples by 5%.

\*Azeotropic solution

| Rate of mixture<br>C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> OH |     | Optical density |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------------|-----|-----------------|-------|-------|-------|
|                                                                     |     | Water added     | 5%    | 10%   | 15%   |
|                                                                     |     | S Filter<br>No. | 43    | 43    | 43    |
| cc                                                                  | cc  | No.             |       |       |       |
| 10.0                                                                | —   | 1               | 0.046 | 0.046 | 0.036 |
| 9.0                                                                 | 1.0 | 2               | —     | —     | —     |
| 8.5                                                                 | 1.5 | 3               | 0.161 | 0.155 | —     |
| 7.9                                                                 | 2.1 | 4               | 0.187 | 0.175 | 0.194 |
| 6.8                                                                 | 3.2 | 5               | 0.207 | 0.201 | 0.201 |
| 5.4                                                                 | 4.6 | 6               | 0.207 | 0.201 | 0.187 |
| 3.2                                                                 | 6.8 | 7               | 0.201 | 0.180 | 0.180 |
|                                                                     | *   | 8               | 0.222 | 0.207 | 0.194 |

Table 12. Change in color by the addition and reduction of moisture

The case in which sardine oil is added to the samples by 10%.

\*Azeotropic solution

| Rate of mixture<br>C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> OH |     | Optical density |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------------|-----|-----------------|-------|-------|-------|
|                                                                     |     | Water added     | 5%    | 10%   | 15%   |
|                                                                     |     | S Filter<br>No. | 43    | 43    | 43    |
| cc                                                                  | cc  | No.             |       |       |       |
| 10.0                                                                | —   | 1               | 0.046 | 0.051 | 0.055 |
| 9.0                                                                 | 1.0 | 2               | 0.131 | —     | —     |
| 8.5                                                                 | 1.5 | 3               | 0.155 | 0.167 | —     |
| 7.9                                                                 | 2.1 | 4               | 0.187 | 0.174 | 0.236 |
| 6.8                                                                 | 3.2 | 5               | 0.207 | 0.215 | 0.252 |
| 5.4                                                                 | 4.6 | 6               | 0.222 | 0.222 | 0.252 |
| 3.2                                                                 | 6.8 | 7               | 0.207 | 0.201 | 0.229 |
|                                                                     | *   | 8               | 0.207 | 0.215 | 0.252 |

Table 13. Change in color by the addition and reduction of moisture

The case in which sardine oil is added to the samples by 15%.

\*Azetotropic solution

| Rate of mixture<br>C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> OH |     | Optical density |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------------|-----|-----------------|-------|-------|-------|
|                                                                     |     | Water added     | 5 %   | 10%   | 15%   |
|                                                                     |     | S Filter<br>No. | 43    | 43    | 43    |
| cc                                                                  | cc  | No.             |       |       |       |
| 10.0                                                                | —   | 1               | 0.055 | 0.055 | 0.055 |
| 9.0                                                                 | 1.0 | 2               | —     | —     | —     |
| 8.5                                                                 | 1.5 | 3               | 0.207 | —     | —     |
| 7.9                                                                 | 2.1 | 4               | 0.236 | 0.236 | 0.259 |
| 6.8                                                                 | 3.2 | 5               | 0.259 | 0.259 | 0.259 |
| 5.4                                                                 | 4.6 | 6               | 0.268 | 0.292 | 0.276 |
| 3.2                                                                 | 6.8 | 7               | 0.222 | 0.252 | 0.236 |
|                                                                     | *   | 8               | 0.252 | 0.268 | 0.276 |



Table 8. 乃至 Table 13. に示す如くエチルアルコールとベンゾール混合溶液の場合は魚粉に鰵油15%添加し蒸留水5%添加したとき特に他の場合よりも呈色物質の濃度高き値を示したか、其他のものは蒸留水15%添加による差は殆んど認められず略々一定した値であった。又エチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液は他の混合割合の場合の最高濃度のものよりも幾分低濃度の値であった。

メチルアルコールとベンゾール混合溶液の場合は鰵油10%添加した魚粉に蒸留水15%添加した場合の外は、呈色物質の溶出量に甚しき差異を示さず略々一定した値であった。

又メチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液の場合は他の混合割合の溶液の最高濃度を示すものと略々同一濃度を示した。

上述の如く呈色物質の溶出量はメチルアルコール、ベンゾール混合溶液がエチルアルコール、ベンゾール混合溶液よりも多く、両者の定沸点混合溶液の呈色物質の溶出量も亦メチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液が多量であったが、水分の増減に対しては殆んど同様の成績を示した。即ち水分10%

以内の差異ある試料までは水分の増減に対し呈色物質の濃度の変化を見ず本簡易測定方法で油焼の程度を比較測定し得ると思考する。

又溶剤の純度、溶剤を廻收し再度使用する場合等を考慮するときは他の混合割合の溶剤を調製するよりもメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液を使用することが適當であると思考する。

## 8 含油量の多少による色調の変化

煮干鰵等の含油量は漁期、製造方法等によって異なるので本簡易測定方法も試料の含油量の多少によって差異を生ずるときは測定方法として望ましくからざるため含油量によって差異あるやにつき知らんと次の如き方法を試みた。

煮干鰵粉末をエーテルにて抽出脱脂し、鰵油(100倍稀状液の色調の濃度0.036)を5%、10%15%添加し乳鉢にて良く摺り合せ混和して3種の試料を調製し、各々0.5g. づつ採りTable 14. に示す如き割合にメチルアルコール、ベンゾールを添加しTable 2. と同一方法で透光度を測定し濃度を算出して其成績をTable 14. に示した。

Table 14. Change in color by the addition and reduction of oil

| Rate of mixture<br>C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> OH |      | Optical deusity |       |       |       |
|---------------------------------------------------------------------|------|-----------------|-------|-------|-------|
|                                                                     |      | Oil added       | 5 %   | 10%   | 15%   |
|                                                                     |      | S Filter<br>No. | 43    | 43    | 43    |
| cc                                                                  | cc   | No.             |       |       |       |
| 10.0                                                                | —    | 1               | 0.022 | 0.041 | 0.060 |
| 9.0                                                                 | 1.0  | 2               | 0.102 | 0.119 | 0.131 |
| 8.0                                                                 | 1.5  | 3               | 0.137 | 0.143 | 0.161 |
| 7.9                                                                 | 2.1  | 4               | 0.155 | 0.161 | 0.174 |
| 6.8                                                                 | 3.2  | 5               | 0.180 | 0.180 | 0.194 |
| 5.4                                                                 | 4.6  | 6               | 0.180 | 0.201 | 0.207 |
| 3.2                                                                 | 6.8  | 7               | 0.187 | 0.180 | 0.187 |
|                                                                     | 10.0 | 8               | 0.137 | 0.137 | 0.143 |

Table 14. に見る如く試料の油脂含有量を5%より15%に変化せしむるも呈色物質の色調の濃度に殆んど差異を認めざりき。

即ち油脂含有量の差が10%以内の試料に於て本測定方法によって油焼の程度を比較測定し得ると思考する。

併し Table 13. 等示す如く油脂含有量多き場

合には水分含有量の変化によって呈色物質の濃度の差を増大せしむる傾向にあるので本簡易測定方法を実施するに当り油脂含有量を一定にすることは困難なるも水分を或る範囲内に於て一定せしむることは出来得るので本簡易測定方法によって乾製品等の油焼の進行状態等を試験する場合は可及的に各試料の水分含有量を略々同一程度にすることが望ましい。

9 加熱促進による油焼の色調の変化

水産乾製品等の油焼によって生成せられた赤褐色の呈色物質と乾製品を高温に加熱して生成せられた赤褐色の呈色物質は Table 3. 及び Table 3 A. の成績を比較し其溶解状態より判断するときは略々同一成分の呈色物質と思考せられる。乾製品を一定条件下で加熱して油焼を促進せしめて生成した呈色物質をメチルアルコール、ベンゾール定沸点溶液に溶出した色調の濃度は加熱時間に比例して増加することが、加熱乾燥した乾製品等の油焼の程度を測定する場合等に望ましいので、かかる性状を吟味するため鯖の煮干及び塩乾品を試製し粉末とし0.5g. づつ直径 1.5cm 高さ 15cm の試験管にとり、45度に

傾斜して静置し、100°C 乾燥器中に Table 15. 及び Table 16. に示した一定時間加熱して油焼を進行せしめ放冷後 Table 2. と同一方法でメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液を用いて透光度を測定し濃度を算出して Table 15. Fig. 3. 及び Table 16. Fig. 4. に示した。

Table 15. Table 16. に示す如く本実験の範囲内に於ては、一定条件下に於て 100°C に加熱するときはメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せらるる呈色物質の色調の濃度は加熱時間に比例して濃度を増加することを認めた。又鯖の塩乾品の如く多量の食塩を含有する場合も亦同様に加熱するときは呈色物質の色調の濃度を加熱時間に比例して増加することを認めた。

Table 15. Change of color in discoloration of the boiled and dried fish by heating

Samples A, B and C show different discolorations of oily fishes.

|                          |                               | Transmittance and optical density |                   |                  |
|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------|------------------|
| Hours heated<br>at 100°C | Kind of Sample                | A                                 | B                 | C                |
|                          | S Filter No.                  | 43                                | 43                | 43               |
|                          | No. Standard H <sub>2</sub> O | 100%T - LogT                      | 100%T - LogT      | 100% T - LogT    |
| 0                        | 1                             | 67                                | 23                | 12               |
|                          | 2                             | 66                                | 23                | 13               |
|                          | 3                             | 66                                | 24                | 13               |
|                          | Average                       | 66 0.180                          | 23 0.638          | 13 0.886         |
| 1                        | 1                             | 54                                | 10                | 2                |
|                          | 2                             | 53                                | 9                 | 3                |
|                          | 3                             | 53                                | 10                | 3                |
|                          | Average                       | 53 0.276                          | 10 1.000          | 3 1.523          |
| 2                        | 1                             | 46                                | 6                 | 1                |
|                          | 2                             | 45                                | 5                 | 1                |
|                          | 3                             | 46                                | 5                 | 1                |
|                          | Average                       | 46 0.337                          | 5 1.301           | 1 2.000          |
| 3                        | 1                             | 40                                | 13                | 5                |
|                          | 2                             | 40                                | 14                | 5                |
|                          | 3                             | 40                                | 14                | 4                |
|                          | Average                       | 40 0.398                          | 14 0.854<br>1.708 | 5 1.301<br>2.602 |

Table 16. Chage of color in discoloration of the salted and dried fish by heating  
Samples A, B and C show different discolorations of oily fishes.

|                          |                                  | Transmittance and Optical density |             |              |
|--------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-------------|--------------|
| Hours heated<br>at 100°C | Kind of sample                   | A                                 | B           | C            |
|                          | S Filter No.                     | 43                                | 43          | 43           |
|                          | No. Standard<br>H <sub>2</sub> O | 100%T - LogT                      | 100% T-LogT | 100%T - LogT |
| 0                        | 1                                | 80                                | 68          | 17           |
|                          | 2                                | 80                                | 68          | 17.5         |
|                          | 3                                | 79                                | 68          | 16           |
|                          | Average                          | 80 0.097                          | 68 0.167    | 17 0.769     |
| 1                        | 1                                | 71                                | 52          | 6            |
|                          | 2                                | 71                                | 52          | 6.5          |
|                          | 3                                | 72                                | 51          | 6            |
|                          | Average                          | 71 0.149                          | 52 0.284    | 6 1.222      |
| 2                        | 1                                | 61                                | 43          | 3            |
|                          | 2                                | 59                                | 42          | 2            |
|                          | 3                                | 59                                | 41          | 2            |
|                          | Average                          | 60 0.222                          | 42 0.377    | 2 1.699      |
| 3                        | 1                                | 56                                | 36          | 1            |
|                          | 2                                | 57                                | 35          | 1            |
|                          | 3                                | 56                                | 35          | 1            |
|                          | Average                          | 56 0.252                          | 35 0.456    | 1 2.000      |

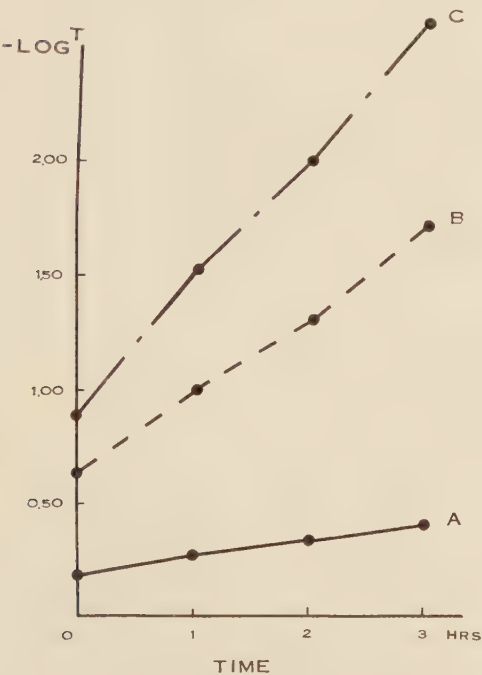


Fig. 3. Change of color in discoloration of the boiled and dried fish by heating

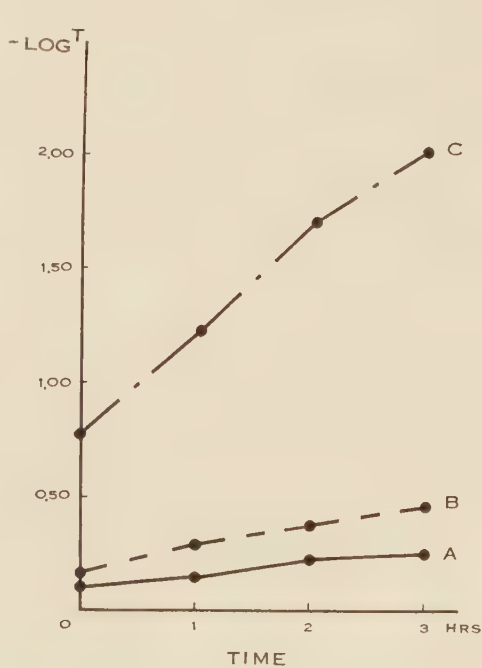


Fig. 4. Change of color in discoloration of the salted and dried fish by heating

## 10 呈色物質のメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液の色調の褪色度

煮干鰯等の油焼によって生成せられた呈色物質をメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出したとき光線によって褪色或は変色するときは本測定方法に於ては好ましからざるため其褪色状態を知るため次の如き方法で試験した。煮干鰯粉末0.5g.にメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液10ccを注加し密栓後良く振盪して室内にTable 17.に示す如き時間静置してTable 2.と同一方法で透光度を測定し濃度を算出してTable 17.に示した。

Table 17. Fading of coloring matter in methylalcohol-benzol azeotrope  
Samples A and B show different discolorations of oily fishes.

| Hours stored at 28°C | Kind of sample |     | Optical density |       |
|----------------------|----------------|-----|-----------------|-------|
|                      | S Filter       |     | A               | B     |
|                      | No.            | No. |                 |       |
|                      |                |     | 43              | 43    |
| 0                    | 1              |     | 0.468           | 0.149 |
| 50                   | 2              |     | 0.481           | 0.143 |
| 94                   | 3              |     | 0.481           | 0.149 |

Table 17.に見る如く室内(直射光線をさけ)に静置するも本実験の期間内は殆んど褪色を認めなかった。

## 11 標準色素溶液の調製について

煮干鰯等の油焼の程度を測定する一方法として、前述せる如くメチルアルコール、ベンゾール定沸点

混合溶液に溶出せらるる赤褐色の呈色物質の濃度を光電管比色計を使用し測定する簡易油焼測定方法を案出したが光電管比色計の持ち合せなき場合、標準色素溶液を以て代用せられ得るならば更に便利な測定方法となり得ると考えられる。

鰯油等の色調測定用標準色素溶液は諸先輩<sup>3</sup>によって研究せられ沃度、沃度加里溶液、重クロム酸加里、クロム明礬の混合溶液、塩化コバルト、硫酸ニツケルの混合溶液等、推奨せられおるも之等色素溶液は油焼した煮干鰯のメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せらるる赤褐色の色調とは濃度を变化せしめた場合に於てもMichaelis氏の比色計で測定するときは色調異り用いられず、又重クロム酸加里溶液等は光電管比色計を用い色調を測定する場合は測定せんとする色調に対し余色のフィルターを用い色調の変化を大ならしめ波長範囲を狭くし測定するためよく煮干鰯のメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出した色調と比例して変化するもMichaelis氏の比色計等を用い肉眼で色調を比較するときは相当の差があつて規準溶液とならざるため肉眼的に色調の濃度を比較し且つ規準溶液となり調製容易にして褪色等の化学変化を起さざる標準色素溶液を無機化合物で調製する目的のため重クロム酸加里と硝酸コバルト、クロム明礬、ニトロプルシッドソーダ、等の各種濃度の混合溶液を調製し色調の濃度を光電管比色計を用い試験せるに重クロム酸加里とニトロプルシッドソーダとの混合溶液の場合最も煮干鰯等の油焼によって生成せられた呈色物質の色調に近似していることを認めたいので先づ油焼した煮干鰯粉末をメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液で溶出し稀釈して数種の色調の濃度を異にした溶液を調製し各種Sフィルターを透過した光線で厚さ10mm液槽を用い蒸留水を標準溶液とし光電管比色計で透光度を測定し其成績をTable 18.に示した。

Table 18. Optical density, through various S Filters, of the coloring matter which is extracted from the boiled and dried sardine in methylalcohol-benzol azeotrope

Samples 1, 2, 3, 4 show different degrees of optical density of color.

|                |          | Optical density |       |       |       |       |       |
|----------------|----------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Kind of sample | S Filter | 40              | 43    | 47    | 50    | 53    | 57    |
|                | No.      |                 |       |       |       |       |       |
| 1              |          | 0.854           | 0.721 | 0.619 | 0.328 | 0.201 | 0.096 |
| 2              |          | 0.409           | 0.347 | 0.301 | 0.161 | 0.102 | 0.041 |
| 3              |          | 0.222           | 0.201 | 0.174 | 0.096 | 0.055 | 0.018 |
| 4              |          | 0.060           | 0.060 | 0.055 | 0.022 | 0.013 | 0     |

即ち Table 18. に示した数値と一致する様な無機化合物の塩類の混合溶液を調製することを得は、肉眼的に見た場合同一の色調を呈する故に予備実験に於て重クロム酸加里とニトロプルシッドソーダ( ) 混合溶液が近似した色調を呈することを認めたので、之等の塩類を如何なる割合に混和したときに最も近似した色調を呈するをを試験するため、重クロ

ム酸加里 0.1471 g. にニトロプルシッドソーダを 2.0000 g. (A), 4.0000 g. (B) 6.0000g. (C) を各々混和溶解し 100cc の色素溶液 3 種を調製し Table 19. に示す割合に蒸溜水で稀释し、前記同様に透光度を測定し濃度を算出して其成質を Table 19. に示した。

Table 19. に見る如く重クロム酸加里0.1471g.

Table 19. Optical density of the color in the solution prepared by dissolving potassium dichromate and sodium nitroprusside

Sample A prepared by dissolving 0.1471 grams of potassium dichromate and 2.0000 grams of sodium nitroprusside in 100cc of distilled water.  
Sample B prepared by dissolving 0.1471 grams of potassium dichromate and 4.0000 grams of sodium nitroprusside in 100cc of distilled water.  
Sample C prepared by dissolving 0.1471 grams of potassium dichromate and 6.0000 grams of sodium nitroprusside in 100cc of distilled water.

| Kind of Sample |                 |                  | Optical density |       |       |       |       |       |
|----------------|-----------------|------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                | Rate of mixture | S Filter No.     | 40              | 43    | 47    | 50    | 53    | 57    |
|                | Sample          | H <sub>2</sub> O |                 |       |       |       |       |       |
| A              | cc              | cc               |                 |       |       |       |       |       |
|                | 0.10            | 9.90             | 0.013           | 0.022 | 0.018 | 0.009 | 0.009 | 0.004 |
|                | 0.50            | 9.50             | 0.131           | 0.131 | 0.113 | 0.051 | 0.027 | 0.013 |
|                | 0.90            | 9.10             | 0.259           | 0.244 | 0.215 | 0.097 | 0.055 | 0.018 |
|                | 1.30            | 8.70             | 0.388           | 0.347 | 0.310 | 0.143 | 0.076 | 0.031 |
|                | 1.65            | 8.35             | 0.508           | 0.456 | 0.398 | 0.180 | 0.097 | 0.036 |
| B              | 0.10            | 9.90             | 0.036           | 0.041 | 0.041 | 0.022 | 0.018 | 0.009 |
|                | 0.50            | 9.50             | 0.207           | 0.194 | 0.174 | 0.096 | 0.055 | 0.031 |
|                | 0.90            | 9.10             | 0.366           | 0.337 | 0.292 | 0.155 | 0.097 | 0.046 |
|                | 1.30            | 8.70             | 0.537           | 0.468 | 0.409 | 0.222 | 0.137 | 0.065 |
|                | 1.65            | 8.35             | 0.699           | 0.619 | 0.537 | 0.276 | 0.174 | 0.081 |
| C              | 0.10            | 9.90             | 0.013           | 0.022 | 0.018 | 0.009 | 0.009 | 0.004 |
|                | 0.50            | 9.50             | 0.131           | 0.131 | 0.113 | 0.051 | 0.027 | 0.013 |
|                | 0.90            | 9.10             | 0.259           | 0.244 | 0.215 | 0.097 | 0.055 | 0.018 |
|                | 1.30            | 8.70             | 0.388           | 0.347 | 0.310 | 0.143 | 0.076 | 0.031 |
|                | 1.65            | 8.35             | 0.508           | 0.456 | 0.398 | 0.180 | 0.097 | 0.036 |

にNa<sub>2</sub>Fe (CN)<sub>5</sub> (NO) 2H<sub>2</sub>O 4.0000g.を添加し調製し、稀释した溶液が油焼した煮干鰯のベンゾールメチルアルコール 定沸点混合溶液によって溶出

せられた赤褐色の呈色物質の色調とよく近似していることを認めた。

本溶液は室内に静置するときは迅速な変色は認め



られざるも直射光線を受けると速かに変化し黒色沈澱物を生成するのでこの溶液の安定度を知るため、重クロム酸加里 0.1471g に  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  4.0000g を溶解し 100cc とした溶液を Table 20. に示す如く一定期間日光の直射を避けて

室内に 静置後稀釈して前記と同一方法によって、其色調の透光度を測定し濃度を算出して其成績を Table 20. に示した本成績に見る如く直射日光を避けて濃厚溶液を貯蔵するときは約 16 日間変色せざることを認めた。

Table 20. Stability of the color solution prepared by dissolving potassium dichromate and sodium nitroprusside

| No. | A number of days       |                  | Optical density |       |       |       |
|-----|------------------------|------------------|-----------------|-------|-------|-------|
|     | Rate of mixture sample | H <sub>2</sub> O | 0               | 16    | 32    | 43    |
| 1   | cc<br>0.10             | cc<br>9.90       | 0.041           | 0.018 | 0.031 | 0.041 |
| 2   | 0.50                   | 9.50             | 0.194           | 0.174 | 0.187 | 0.201 |
| 3   | 0.90                   | 9.10             | 0.337           | 0.328 | 0.347 | 0.356 |
| 4   | 1.30                   | 8.70             | 0.468           | 0.481 | 0.508 | 0.528 |
| 5   | 1.65                   | 8.35             | 0.619           | 0.619 | 0.658 | 0.658 |

Table 19. の成績によって重クロム酸加里とニトロプルシッドソーダを1：27の割合に混合した溶液が所謂煮干鰯の油焼現象によって生成せられた赤褐色の呈色物質のメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せられた溶液の色調とよく近似することを認めたので其標準色調溶液の調製方法の一例の実験成績を示せば次の様である。

重クロム酸加里 0.1000g. と  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  2.7000g. を蒸留水に溶解し 250cc とした溶液を原液とし Table 21. に示した様に蒸留水で稀釈し前記同様に透光度を測定し濃度を算出し其成績を Table 21. に示した濃度は稀釈に比例して変化し本図より必要とする濃度の標準色調溶液の混合割合を求め調製し得る。

Table 21. Optical density of the standard color solution

This color solution prepared by dissolving 0.1000 gram of potassium dichromate and 2.7000 grams of sodium nitroprusside in 250cc of distilled water.

| No. | Rate of mixture |                  | Optical density |
|-----|-----------------|------------------|-----------------|
|     | Color solution  | H <sub>2</sub> O |                 |
|     | cc              | cc               |                 |
| 1   | 0.50            | 9.50             | 0.046           |
| 2   | 1.80            | 8.20             | 0.167           |
| 3   | 2.90            | 7.10             | 0.268           |
| 4   | 4.10            | 5.90             | 0.388           |
| 5   | 5.30            | 4.70             | 0.501           |
| 6   | 6.50            | 3.50             | 0.619           |
| 7   | 7.70            | 2.30             | 0.745           |
| 8   | 8.80            | 1.20             | 0.854           |
| 9   | 10.00           | —                | 0.959           |

IV 総 括

前述記載の簡易油焼測定方法の可否を吟味するため、本法其施に当り必要な条件と思考せらるる、二三の性状につき試験し本研究の範囲内に於て次の如き諸点を明らかにし本簡易油焼測定方法が一定条件下に於て使用し得ることを認めた。

1. 煮干鰯等の油焼現象等によって生成せられた赤褐色の呈色物質はメチルアルコール、ベンゾール

の一定の割合の混合溶液に最もよく溶出せらる。

2. 鰯油の色調は鰯油をメチルアルコール、ベンゾール定沸点混合溶液で 80 倍に稀釈するときは光電管比色計で、S フィルター 43、液槽の厚さ 10mm のものを用い、蒸留水を標準溶液としたとき其透光度を比較するに 1 % 内外の変化しか認められなかった。

3. 煮干鰯等の一定量を採取する場合之等の油脂及び水分含有量が水分に於て 10%, 油脂に於て 10% 以内の差異ある試料に於て本簡易測定方法で油焼の程度を比較測定し得ること.

4. 酸化酸量とメチルアルコール, ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せらるる呈色物質の濃度は略比例して増減する.

5. 煮干鰯等の粉末を一定条件下で 100°C に 4 時間加熱するまでは, メチルアルコール, ベンゾール定沸点混合溶液に溶出せられた呈色物質の濃度は

加熱時間に比例し増加することを認めた.

6. 重クロム酸加里とニトロプルシッドソーダとの一定割合の混合溶液は油焼現象によって生成せられた赤褐色の色調と等同一色調を呈することを認めた.

本研究を行うに当り分析を援助せられた篠原富美子氏に厚く謝意を表する. 又本研究成績は昭和 30 年 10 月 28 日日本水産学会秋季大会に於て報告した.

## 文

- 1) 猿谷九万, 外山健三, 安藤一夫:  
日水会誌, 20, 59 (1954)., 20, 66 (1954)., 20, 73 (1954).
- 2) 東 秀雄, 村山繁雄, 筈瀬正明, 田部井菊子:  
日水会誌, 20, 741 (1954).
- 3) 敦賀花人, 新田忠雄, 島崎令子, 寺本一男:  
内水研業績, 16.
- 4) 安藤一夫:

## 献

- 日水会誌, 19, 1069 (1954).
- 5) 野中順三九:  
日水会誌, 16, 299 (1950).
- 6) 荒井玄蕃, 大谷武夫:  
魚油製造法, 再版, 魚油製造, 127.
- 7) 安藤一夫:  
日水会誌, 22, 206 (1956).
- 8) Farion: Z. Ang. 4, 540 (1891).



---

非 売 品

昭和 32 年 3 月 20 日 印 刷

昭和 32 年 3 月 25 日 発 行

水産庁西海区水産研究所

長崎市丸尾町 3 丁目 5 番地

印 刷 人 岩 永 馨  
印 刷 所 株式会社 岩 永 印 刷 所

長崎市油屋町 55 番地

電 話 1 1 4 1 番

---







## CONTENTS

|                                                                                                                                                                                                            | Page |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Studies on the Staple Fish for Meat Jellies.                                                                                                                                                               |      |
| I. Variations in the Amount of the Heat Coagulative Protein in Fish Skeletal Muscle.                                                                                                                       |      |
| by Shigeyuki SASAYAMA.....                                                                                                                                                                                 | 1    |
| Studies on the Preservation of Bottom Fish.                                                                                                                                                                |      |
| by Shigeyuki SASAYAMA, Shichiro HAMADA                                                                                                                                                                     |      |
| Shigeo EHIRA and Kisaku YAMADA.....                                                                                                                                                                        | 21   |
| Studies on the Discoloration of Oily Fishes.                                                                                                                                                               |      |
| On the Method of Measuring the Discoloration of Oily Fishes through Examination of Differences in the Optical Density of the Dissoluble Coloring Matter in the Mixed Solution of Methylalcohol and Benzol. |      |
| by Shigeshi MASUDA.....                                                                                                                                                                                    | 41   |